

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(mention Sciences)

par

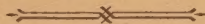
André CHAMBIONNAT

Ingénieur E. N. S. C. P.



1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de quelques uranates et application au dosage de l'uranium dans les phosphates naturels.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.



Soutenues le **4 JUIN** 1962 devant la Commission d'examen

M. G. CHAUDRON

Président

M. A. MICHEL

Examineurs

M. G. CHARLOT

M. G. MONTEL

Invité

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(mention Sciences)

par

André CHAMBIONNAT

Ingénieur E. N. S. C. P.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de quelques uranates et
application au dosage de l'uranium dans les
phosphates naturels.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.



Soutenues le **4 JUIN** 1962 devant la Commission d'examen

M. G. CHAUDRON

Président

M. A. MICHEL

Examineurs

M. G. CHARLOT

M. G. MONTEL

Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et algèbre supér.	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	FELDMANN	T Biologie Végétale marine.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	JOST	T Physiologie comparée.
PRÉVOST	T Chimie organique.	FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.		
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral.
TEISSIER	T Zoologie.	CHOUARD	T Physiologie Végétale.
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	BRELOT	T Calcul diff. et intégral.
MONNIER	T Physiologie Générale.	NORMANT	T Synthèse organique générale.
PIVETEAU	T Paléontologie.	BENARD	T Chimie Minérale.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	DUGUÉ	T Statistiques Mathématiques.
LAFFITTE	T Chimie Générale.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	ULRICH	T Physiologie Végétale.
COULOMB	T Physique du Globe.	MARÉCHAL	T Optique théorique et Appl.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (S.P.C.N.).	KIRRMANN	T Théories Chimiques.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	CHADEFAUD	T Botanique.
DRACH	T Zoologie.	Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).	SALEM	T Mathématiques générales.
EPHROSSI	T Génétique.	LELONG	T Applic. de l'analyse à la géométrie.
RIVIERE	T Géologie S.P.C.N. et sédim.	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.).	EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF	T Optique appliquée.		
MORAND	T Physique Enseignement.	GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.).
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).	PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.
FORTIER	T Mécan. expérimentale des Fluides.	ROCH	T Géologie.
DANJON	T Astronomie.	SCHATZMAN	T Astrophysique.
PETIT	T Biologie maritime.	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosph.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
GALLIEN	T Embryologie.	LENNUIER	T Physique (M.C.P.).
EICHHORN	T Botanique.	RIZET	T Génétique (Orsay).
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (S.P.C.N.).	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique.	Mme TONNELAT	T Physique Théorique.
THELLIER	T Physique du Globe.	DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
L'HÉRITIER	T Biologie Générale (Orsay).	SOUCHAY	T Chimie générale.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	AIGRAIN	T Electrotechnique générale.
PONCIN	T Mécanique Générale.	BRUSSET	T Chimie systématique.
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des Nomb.	LEVY	T Physique théorique des hautes Energies (Orsay).
QUELET	T Chimie Organique.		
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	Mme CHAIX	T Chimie biologique.
CHAMPETIER	T Chimie Macromoléculaire.	Mme HUREL-PY	Biologie Végétale (P.C.B.).
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	PIAUX	T Chimie (M.P.C.).
MJUNG	T Pétrographie.	BRUN	T Mécan. théorique des Fluides.
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	LEDERER	T Chimie biologique.
WIEMANN	T Chimie organique et struct.	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Aggr.).
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.).
		BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
VASSY	T Physique de l'Atmosphère.	COTTE	T Physique électricité.
DESTOUCHES	T Théories Physiques.	DUBOIS J.-E.	T Chimie organique.
AMIEL	T Chimie générale.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).
CHOCART	T Minéralogie et Cristallogr.	MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay).
J.-P. MATHIEU	T Physique (Optique).	OLMER	T Energétique générale.
COUTEAUX	T Biol. Animale (P.C.B.).	ROUAULT	T Electricité (Orsay).
MAY	T Zoologie (Orsay).	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.

BARCHEWITZ	T Chimie Physique.	BERGERARD	T Zoologie (Orsay).
BROSSEL	T Physique atomique.	BERTEIN	T Electronique (Orsay).
BUSER	T Physiologie comparée.	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay).
CAMUS	T Physiologie Vég. B.M.P.V.	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Mécanique Physique.
CASTAING	T Physique (Orsay).		
CURIEN	T Minéralogie et Cristallogr.	ELLENBERGER	T Géologie appli. sur le terr.
MOYSE	T Physiologie végét. (Orsay).	FRANC	Biol. Animale (P.C.B.).
NOIROT	T Evolution des êtres organisés.	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
PANNETIER	T Chimie générale (Orsay).	STOLKOWSKI	Physiologie générale.
POSSOMPES	T Zoologie.	ACHER	Chimie Biol. (Orsay).
PULLMANN	T Chimie théorique.	BAUDOIN	Biologie animale P.C.B.
TEILLAC	T Physique Nucléaire et Radioactivité (Orsay).	BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.
		BLAMONT	T Géophysique Ionosphère.
TONNELAT	T Biologie physico-chim.	BOURREAU	Botanique.
VILLE	T Econométrie.	CURIE D.	Physique (M.G.P.).
WILLEMART	T Chimie (P.C.B.).	DURAND-DELGA	Géologie.
DODE	T Chimie (Orsay).	FREON	T Chimie Organique (Orsay).
FREYMAN	T Recherches Physiques.	HELLER	T Physiologie végétale.
GUINOCHET	T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).	TORTRAT	T Calcul des Probabilités.
ROLLET	T Chimie (P.C.B.).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire.
			Biologie Végétale (S.P.C.N.).
ARNOULT	T Electronique (Orsay).	Mlle FOURCROY	
CHAPELLE	T Physique (Orsay).	Mme CHOQUET-	
DELANGE	T Mathématiques (Orsay).	BRUHAT	T Mécan. Analytique et Méc. céleste.
DENY	T Mathématiques Générales (Orsay).	Mlle VEIL	Physiologie Générale.
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.	LWOFF	T Microbiologie.
LUCAS G.	T Géologie.	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expériment.
ALLARD	T Chimie Physique.	LACOMBE	T Métallur. des métaux Nucl.
BERTHELOT	T Physique Fondamentale des Hautes Energies (Orsay).	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay).
		CABANNES	T Mécanique générale.
BRICART	T Météorologie et phys. de l'Atmosph.	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
FRIEDEL	T Physique des Solides (Orsay).	CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique.
M. JULIA	Étude des Moléculaires naturelles complexes.	COMOLET	T Mécanique des Fluides.
		CORABŒUF	Physiologie Animale.
LENDER	T Biologie Animale (S.P.C.N.), Orsay.	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
MAGAT	Physico-chimie des radio-éléments.	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
Mlle QUINTIN	T Electrochimie.	HOUILLON	Biologie Animale P.C.B.
MONOD	T Chimie du métabolisme.	JULLIEN J.	Chimie P.C.B.
BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay).	MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
DE POSSEL	T Analyse numérique.	OLIVIER	Antropologie.
CHARLOT	T Chimie analytique.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
HAISSINSKY	T Radiochimie.	BLANC-LAPIERRE	Physique E.N.S. (Orsay).
LEMÉE	T Physiol. Vég. B.M.P.V. (Orsay).	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
GUÉRIN	T Chimie M.P.C. (Orsay).	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.).	SAMUEL	T Math. E.N.S. féminine
JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay).	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
MATTLER	T Physique S.P.C.N.	THIRY	T Mécanique céleste
MICHEL Louis	Physique Théor. des Hautes Énergies (Orsay).		

Secrétaire Général . . R. POULLAIN

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES URANATES
ET APPLICATION AU DOSAGE DE L'URANIUM DANS
LES PHOSPHATES NATURELS

I N T R O D U C T I O N

---:---

La présence d'uranium dans les phosphates sédimentaires du Maroc fut découverte par Hébert, en 1946, par spectrographie (1).

En 1951, Arambourg et Orcel identifièrent des dépôts de vanadate double d'uranyle et de calcium qui imprégnaient des fissures dans des bancs calcaires ou siliceux de certaines formations phosphatées (2).

En 1952, Lenoble, Salvan et Ziegler (3) puis Davidson (4), Bizard (5), Visse (6), essayèrent de préciser les teneurs en uranium et la distribution de cet élément dans les gisements de phosphates, à l'aide de mesures de radioactivité gamma ou bêta.

Quelques dosages par des méthodes chimiques ou physico-chimiques (4)(7)(8) furent également effectués.

La comparaison des teneurs en uranium trouvées à l'aide des diverses méthodes fait apparaître des écarts considérables.

Mais la radioactivité gamma ou bêta ne provient pas de l'uranium, elle est due uniquement à ses produits de filiation ; on pouvait donc se demander, si les écarts, entre les résultats des diverses méthodes, ne provenaient pas d'une séparation dans le minerai, entre l'uranium et ses produits de filiation, sous l'action des eaux météoriques.

L'ancienneté des gisements, évalués à 40 ou 50 millions d'années, la structure apatitique du phosphate naturel, sa porosité et sa nature chimique complexe, rendaient cette hypothèse plausible.

Nous nous sommes donc proposé de doser par voie chimique l'uranium dans les différentes couches d'un gisement et de comparer nos résultats à ceux déduits des mesures de radioactivité.

Nous nous sommes proposé également de déterminer la teneur en uranium dans des phosphates dont la composition a été modifiée par l'action des eaux de ruissellement.

Nous avons aussi entrepris de doser l'uranium dans des couches de minerai exploité, puis de le suivre dans les produits de transformation de ces phosphates : superphosphate et phosphate bicalcique.

Il nous a paru enfin intéressant de doser parallèlement, dans tous ces échantillons, les autres éléments du minerai, pour étudier les rapports pondéraux entre l'uranium et les constituants principaux ou les oligo-éléments du phosphate.

Nous avons effectué toutes nos déterminations sur des prélèvements qui provenaient du gisement de Khouribga.

Il était nécessaire pour mener à bien ce travail de procéder à un certain nombre d'études préliminaires sur la chimie de l'uranium et sur la séparation et le dosage de cet élément.

Nous avons dû mettre également au point des méthodes d'analyse des divers éléments du minerai, ou adapter des méthodes déjà existantes au cas très particulier posé par la présence de l'ion phosphorique.

Notre travail comprend 5 chapitres :

Chapitre I : Etude des uranates de calcium et des uranates alcalins formés en milieu aqueux.

Chapitre II : Préparation et étude des uranyltricarbonates de calcium et de magnésium.

Chapitre III : Séparation et dosage de l'uranium dans les phosphates naturels.

Chapitre IV : Dosage des constituants principaux et des oligo-éléments des phosphates naturels.

Chapitre V : Résultats analytiques et interprétation.

Nous prions Monsieur Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de bien vouloir trouver ici, l'expression de notre respectueuse et profonde reconnaissance pour avoir accepté de patronner et d'orienter nos recherches et pour l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné.

Notre gratitude va aussi à Monsieur Montel, actuellement Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Toulouse, pour les conseils qu'il nous a prodigués pendant les cinq années qu'ont duré ces recherches.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur Michel Professeur à la Faculté des Sciences et à Monsieur Charlot, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris, d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Nous présentons nos remerciements les plus vifs à Monsieur le Directeur Nor El Ghorfi, Chef du service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement Agricole à Rabat, ainsi qu'à Monsieur Toubol, Directeur du laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques de Casablanca pour les facilités qu'ils nous ont accordées pour poursuivre ces recherches parallèlement à notre travail au laboratoire de Casablanca.

Nous remercions également Monsieur Serfaty, Directeur des Mines et de la Géologie à Rabat, Monsieur Diouri, Chef du service de la Géologie, et Monsieur Salvan ingénieur géologue, pour l'aide et les conseils qu'ils nous ont apportés lors du choix des prélèvements de phosphate à Khouribga.

Nous remercions enfin la Direction de l'Office Chérifien des Phosphates, la Société chérifienne d'engrais et produits chimiques et la Société "Potasses et Engrais Chimiques" pour les échantillons qu'ils nous ont aimablement procurés.

C H A P I T R E I

ETUDE DES URANATES DE CALCIUM ET DES URANATES ALCALINS FORMES EN MILIEU AQUEUX

-:-:-:-

Nous avons été conduit à étudier les uranates de calcium en vue de leur application éventuelle à l'analyse des solutions contenant de l'uranium.

Il existe de nombreuses publications consacrées aux uranates : la plus ancienne remonte à un siècle (9), mais il se dégage de l'ensemble une impression d'extrême confusion que les travaux modernes n'ont pas dissipée.

Pour les seuls uranates de sodium, Sutton (10) indique 4 composés possibles : $\text{Na}_2\text{U}_{16}\text{O}_{49}$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$, $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$. D'autres auteurs (11)(12), ont signalé des uranates différents tels que : Na_2UO_8 , $\text{Na}_7\text{U}_{16}\text{O}_{24}$. Certains ont même envisagé une variation continue du rapport Na/U (13)(14).

Les uranates de calcium, formés par réaction entre la chaux et une solution de nitrate d'uranyle, ont été plus spécialement étudiés par Tanford (14) et ses collaborateurs

en 1951. Ils ont trouvé que la composition des précipités varie avec les concentrations des solutions du sel d'uranyle et avec les quantités de chaux ajoutées. Ils ont estimé cependant que si l'on ajoutait des quantités croissantes de chaux la composition du précipité devait s'approcher peu à peu de Ca UO_4 .

Le caractère colloïdal des produits formés, signalé par Jolibois et Bossuet (15), rend probablement compte, dans une certaine mesure, de la confusion des résultats des différents auteurs : les phénomènes d'adsorption et de dispersion enlèvent en effet toute valeur aux conclusions tirées d'analyses effectuées sur des précipités isolés et lavés.

Nous avons repris l'étude de la précipitation des sels d'uranyle par la chaux à l'aide de la méthode potentiométrique.

Il nous a paru intéressant d'étudier de la même façon les principaux uranates alcalins pour contrôler les résultats que nous avons observés lors de l'étude des uranates de calcium.

Des anomalies inexpliquées, relevées sur les courbes publiées par Tridot (11), et relatives aux uranates alcalins nous incitaient également à reprendre ce problème.

Nous avons ensuite étudié par conductimétrie à volume constant, les réactions des hydroxydes de calcium, de lithium, de potassium et de sodium sur les sels d'uranyle en solution.

Enfin nous avons confirmé par des méthodes chimiques, les conclusions tirées des essais de conductimétrie et relatives à la formation des uranates et des diuranates.

I - ETUDE PAR POTENTIOMETRIE DE LA REACTION DES HYDROXYDES
ALCALINS ET DE CALCIUM SUR LES SOLUTIONS DE SELS D'URANYLE.

Nous avons suivi, par potentiométrie, les variations de pH de solutions de sels d'uranyle, lorsqu'on y ajoute des quantités croissantes de solutions d'hydroxydes de calcium, de lithium, de sodium et de potassium.

Ces hydroxydes ont été mis en présence de nitrate d'uranyle, en solution, ou de chlorure d'uranyle.

Les résultats obtenus sont identiques et nous décrirons essentiellement les essais effectués sur le nitrate d'uranyle.

Les courbes de variation de pH présentent toutes les mêmes caractéristiques : une petite vague, située peu avant le point qui correspondrait à la formation de l'hydroxyde d'uranyle, et une seconde vague, de forte amplitude située peu après ce même point.

La figure 1 représente l'ensemble des courbes obtenues avec les divers hydroxydes.

Les quantités de base ajoutées figurent en abscisses et sont exprimées en équivalents grammes de base pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle, afin de faciliter l'interprétation ultérieure des résultats.

Le point d'inflexion relatif à la première vague correspond sensiblement à 10 équivalents grammes de base pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle, et celui relatif à la seconde vague correspond à 14 équivalents grammes de base pour la même quantité de sel d'uranyle.

Le tableau I donne les abscisses des points d'inflexion des diverses courbes :

Dans ces essais nous avons fait réagir, à volume constant, des quantités croissantes des divers hydroxydes précédents, sur une solution de sel d'uranyle.

La figure 2 représente les courbes de variation de conductivité au cours de l'addition des différentes bases.

Sur ces courbes, nous avons exprimé les quantités de base ajoutées en équivalents grammes, pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle, pour faciliter l'interprétation des résultats.

On voit que les phénomènes sont beaucoup moins nets, que ceux qui avaient été observés par potentiométrie, dans le domaine compris entre 0 et 12 équivalents grammes de base.

Par contre, on observe un changement de pente des courbes après l'addition de 18 équivalents grammes de base pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

Ce point correspond à la formation du diuranate de formule brute : $M_2^I U_2 O_7$.

En outre on observe sur la courbe relative aux additions de chaux, un changement de pente supplémentaire après addition de 24 équivalents grammes de base. Le point ainsi obtenu correspond à la formation d'un uranate de formule brute : $Ca UO_4$.

Au cours de ces essais nous avons pu vérifier le caractère colloïdal, relevé par Jolibois et Bossuet (15), des uranates formés en solution. En particulier nous avons constaté que l'addition de solution d'hydroxyde de lithium aux solutions de sels d'uranyle donne lieu à la formation de sels fortement colorés, mais limpides et extrêmement stables.

Nous avons également remarqué que les neutralisations s'accompagnent de phénomènes de fluorescence.

Dans ces essais nous avons fait réagir, à volume constant, des quantités croissantes des divers hydroxydes précédents, sur une solution de sel d'uranyle.

La figure 2 représente les courbes de variation de conductivité au cours de l'addition des différentes bases.

Sur ces courbes, nous avons exprimé les quantités de base ajoutées en équivalents grammes, pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle, pour faciliter l'interprétation des résultats.

On voit que les phénomènes sont beaucoup moins nets, que ceux qui avaient été observés par potentiométrie, dans le domaine compris entre 0 et 12 équivalents grammes de base.

Par contre, on observe un changement de pente des courbes après l'addition de 18 équivalents grammes de base pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

Ce point correspond à la formation du diuranate de formule brute : $M_2^I U_2 O_7$.

En outre on observe sur la courbe relative aux additions de chaux, un changement de pente supplémentaire après addition de 24 équivalents grammes de base. Le point ainsi obtenu correspond à la formation d'un uranate de formule brute : $Ca UO_4$.

Au cours de ces essais nous avons pu vérifier le caractère colloïdal, relevé par Jolibois et Bossuet (15), des uranates formés en solution. En particulier nous avons constaté que l'addition de solution d'hydroxyde de lithium aux solutions de sels d'uranyle donne lieu à la formation de sels fortement colorés, mais limpides et extrêmement stables.

Nous avons également remarqué que les neutralisations s'accompagnent de phénomènes de fluorescence.

III - ETUDE PAR ANALYSE CHIMIQUE DE LA REACTION DES HYDROXYDES ALCALINS ET DE CALCIUM SUR LES SOLUTIONS DE SELS D'URANYLE.

Nous avons voulu vérifier par l'analyse chimique l'existence des diuranates de potassium et de sodium.

Pour cela nous avons dosé, dans le milieu réactionnel, les ions OH^- libres présents, après addition d'un excès de base par rapport aux quantités nécessaires à la formation de ces sels.

Les uranates apparaissent sous forme de précipités que nous avons filtrés, et nous avons dosé les OH^- libres dans les filtrats.

Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau II.

Tableau II

	Equivalents grammes de NaOH				Equivalents grammes de K OH			
ajoutés	30,0	24,0	18,0	14,0	30,0	24,0	18,0	14,0
en excès sur le diuranate théorique	12,0	6,0	0,0		12,0	6,0	0,0	
libres titrés	11,6	5,3	0,7	0,0	12,0	6,0	0,5	0,0
Consommés	18,4	18,7	17,3	14,0	18,0	18,0	17,5	14,0

Les quantités de base qui figurent dans ce tableau ont été rapportées à 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

Ces résultats confirment l'existence des diuranates annoncés par Jolibois (15). Ils montrent en outre que l'on ne peut pas faire entrer en réaction, en solution plus de 18 équivalents grammes de soude ou de potasse, sur 12 équivalents grammes de sel d'uranyle qui correspondent à la formation du diuranate.

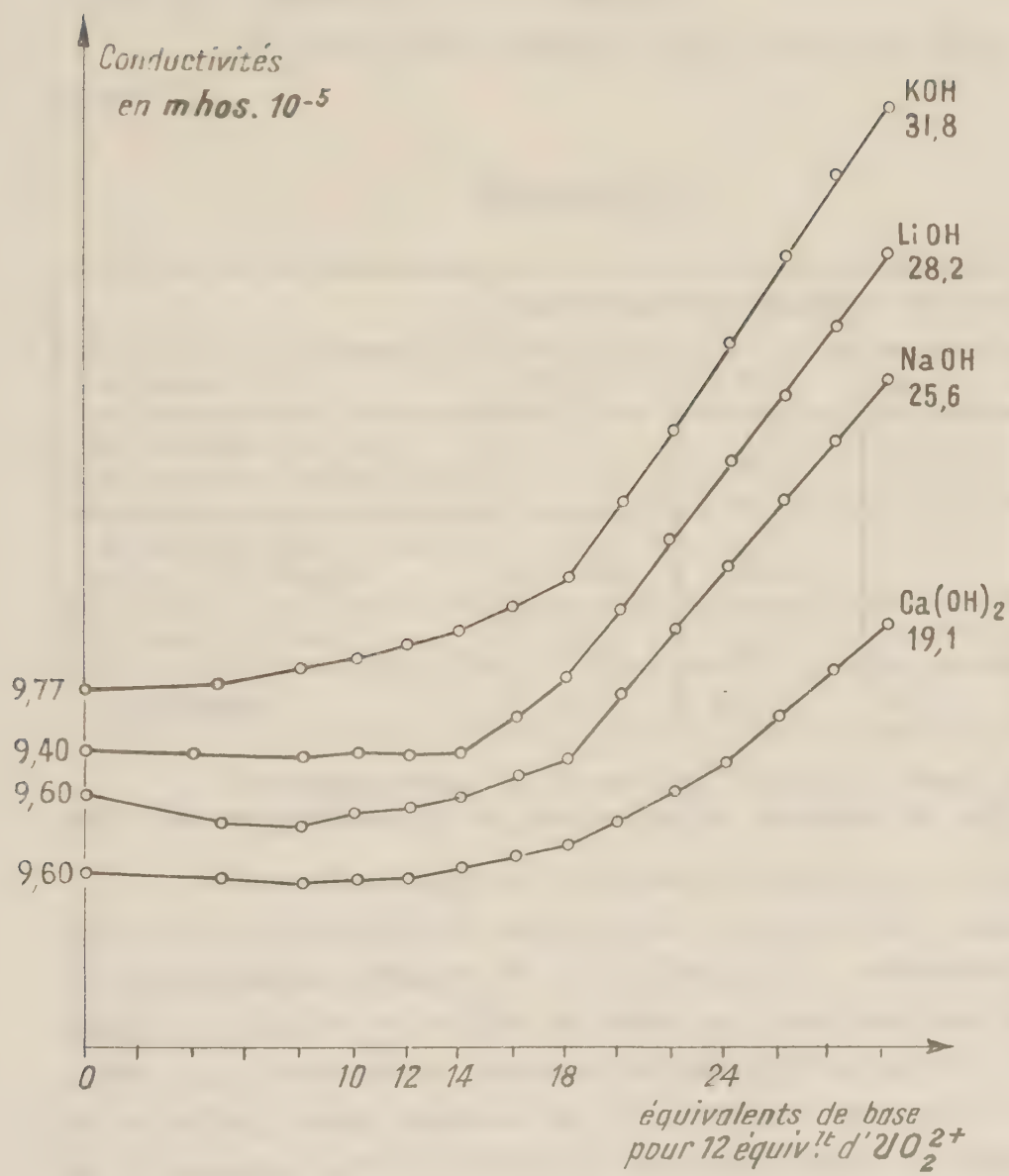


Fig. 2

Par contre nous avons constaté que les solutions de chaux réagissent, avec les sels d'uranyle, au delà du stade qui correspond au diuranate.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.

Tableau III

	Equivalents grammes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$			
ajoutés	30,0	24,0	18,0	14,0
en excès sur le diuranate théorique	12,0	6,0	0,0	
en excès sur l'uranate théorique	<u>6,0</u>	<u>0,0</u>		
libres titrés	<u>5,2</u>	<u>3,5</u>	0,5	0,0
Consommés	24,8	20,5	17,5	14,0

Les quantités de base qui figurent dans ce tableau ont été rapportées à 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

Les résultats de ce tableau semblent indiquer l'entrée en réaction de 24 équivalents grammes de chaux pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle, cependant les écarts entre les excès calculés de chaux et les dosages de chaux libre qui paraissent provenir d'une hydrolyse de l'uranate de calcium, nous empêchaient d'affirmer nettement l'existence de l'uranate correspondant à cette addition de base.

Pour vérifier que cette réaction correspondrait bien au stade ultime de combinaison, nous avons préparé des milieux réactionnels additionnés de quantités de chaux excédant cette proportion, puis après les avoir évaporés à sec, à la température ambiante et à l'abri du gaz carbonique, nous y avons dosé

la chaux libre suivant une méthode mise au point par Lerch et Bogue (16), qui permet d'éviter l'hydrolyse. Pour cela, on effectue le dosage de l'alcalinité libre dans un milieu glycérine-alcool absolu, à l'aide d'une solution alcoolique d'acétate d'ammonium.

Nous avons, dans ces essais, retrouvé exactement les quantités de chaux ajoutées au delà du point d'équivalence qui correspond à la formation de l'uranate de formule brute : Ca UO_4 . Les résultats des dosages figurent dans le tableau IV.

Tableau IV

	Equivalents grammes de Ca (OH)_2			
ajoutés	48,0	36,0	24,0	18,0
en excès sur le diuranate théorique	30,0	18,0	6,0	0,0
en excès sur l'uranate théorique	<u>24,0</u>	<u>12,0</u>	<u>0,0</u>	
libres titrés	<u>24,0</u>	<u>12,0</u>	<u>0,0</u>	0,0

Les quantités de base qui figurent dans ce tableau ont été rapportées à 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats précédents permet donc de caractériser 3 points singuliers sur les courbes obtenues avec les hydroxydes alcalins. Ces points correspondent respectivement aux additions de 10,14 et 18 équivalents grammes de base pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

Avec la chaux, on caractérise 4 points singuliers qui correspondent respectivement aux additions de 10, 14, 18, et 24 équivalents grammes de base pour 12 équivalents grammes de sel d'uranyle.

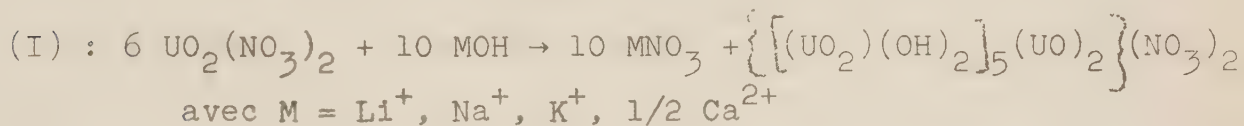
On peut interpréter les deux premières transformations si l'on admet la formation de complexes polynucléaires de l'uranium.

L'hypothèse d'ions uranyle polynucléaires a été envisagée à plusieurs reprises (13)(17)(18)(19), Ahrlund (20) en particulier a envisagé l'existence de composés du type : $UO_2 [(OH)_2 UO_2]_n^{2+}$ où "n" varie de 1 à 6.

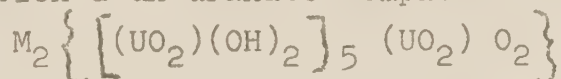
Cela nous a permis d'interpréter nos résultats expérimentaux de la façon suivante :

Premier point singulier : Ce point pourrait correspondre à la formation d'un sel d'uranyle complexe de formule : $\{[(UO_2)(OH)_2]_5 (UO_2)\} X_2$ avec $X = Cl^-, NO_3^- \dots$

La réaction de formation s'écrirait :

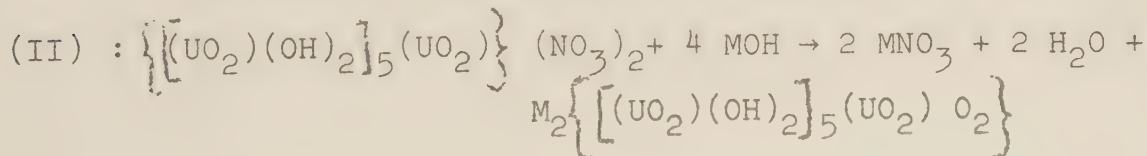


Deuxième point singulier : Ce point pourrait correspondre à la formation d'un uranate complexe de formule :



Cette formule a l'avantage de faire ressortir le groupement $[(UO_2) O_2]^{2-}$ dont la structure mise en évidence par diffraction des rayons X, se retrouve dans de nombreux composés de U^{6+} et notamment dans UO_3 (21), UO_2F_2 (22), $UO_2(OH)_2$ (23) et dans les uranates alcalins et alcalino-terreux cristallisés (24)(25)(26).

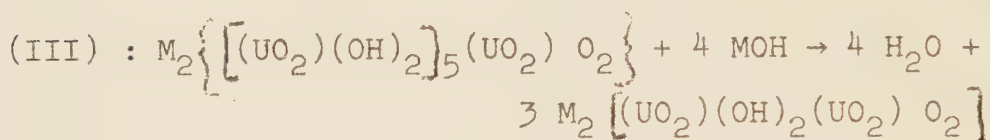
La réaction de formation s'écrirait :



Troisième point singulier : Ce point correspond à la formation du diuranate de formule brute : $M_2U_2O_7$.

Par analogie avec les formules complexes précédentes nous pourrions l'écrire : $M_2[(UO_2)(OH)_2(UO_2)O_2]$

La réaction de formation serait :



Quatrième point singulier : Ce point n'existe qu'avec la chaux, il se forme l'uranate que nous écrirons conformément à l'écriture précédente : $Ca(UO_2)O_2$.

La réaction de formation devient :



Conclusions : En conclusion les études potentiométriques et conductimétriques de la réaction des bases alcalines et de la chaux sur les sels d'uranyle en solution nous ont conduit à confirmer l'existence de complexes polynucléaires de l'ion uranyle.

Nous avons retrouvé certains complexes signalés dans la littérature, nous en avons mis en évidence de nouveaux.

Nous avons mis en évidence de façon particulièrement nette l'existence des diuranates signalés par Jolibois et nous avons montré expérimentalement, par plusieurs méthodes, que la chaux conduit finalement à la formation d'un uranate : $Ca(UO_2)O_2$.

C H A P I T R E II

PREPARATION ET ETUDE DES URANYLTRICARBONATES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM

-:-:-:-:-

Après avoir précisé certains points de la chimie des uranates de calcium, nous nous sommes intéressé à des milieux plus complexes, dans lesquels les ions uranyle et calcium se trouvaient associés à des ions carbonique, également présents dans les phosphates naturels.

Cette étude nous a conduit ensuite à nous intéresser à l'uranyltricarbonate de magnésium dont la préparation est analogue à celle de l'uranyltricarbonate de calcium et qui nous semblait pouvoir jouer un rôle important dans la séparation des ions UO_2^{2+} et PO_4^{3-} .

Ce chapitre comprend deux parties : la première est consacrée à l'uranyltricarbonate de calcium et la seconde à l'uranyltricarbonate de magnésium.

I - L'URANYLTRICARBONATE DE CALCIUM

1°) Etude de la réaction d'un sel d'uranyle sur le carbonate de calcium.

Lorsqu'une solution d'un sel d'uranyle, du nitrate par exemple, réagit sur une suspension de carbonate de calcium fraîchement précipité et lavé, on observe un dégagement de gaz carbonique, un jaunissement prononcé de la solution et la formation d'une petite quantité d'un composé jaune insoluble, mélangé au carbonate de calcium, ce composé ne présente pas la composition de l'uranyltricarbonate de calcium.

La solution jaune, séparée du précipité, peut être concentrée sous cloche, en présence de gel de silice et à la température ordinaire. On constate qu'elle se colore de plus en plus et on observe finalement la formation de cristaux jaunes.

L'analyse chimique montre que ces cristaux présentent la composition de l'uranyltricarbonate de calcium mais qu'ils renferment une forte proportion de nitrate de calcium.

La solubilité de ces cristaux, était dans un essai de 19,4% de sel anhydre à 20°C, dans une solution à 23,4% de nitrate de calcium.

Nos résultats montrent donc que l'action du nitrate d'uranyle sur le carbonate de calcium donne lieu à diverses réactions.

La réaction principale produit de l'uranyltricarbonate de calcium, suivant un mécanisme probablement analogue à celui qu'à proposé Hedvall (28) pour la formation de l'uranyltricarbonate de baryum.

L'équation de cette réaction s'écrit :



Mais d'autres réactions interviennent également, qui aboutissent à la formation d'uranates de calcium avec dégagement de gaz carbonique.

Il apparaît donc que cette méthode n'est pas valable pour la préparation de l'uranyltricarbonate de calcium pur.

2°) Préparation de l'uranyltricarbonate de calcium pur.

Nous avons recherché une méthode qui permette de préparer l'uranyltricarbonate de calcium pur.

Nous nous sommes orientés vers les méthodes de double décomposition appliquées à des sels d'argent (dont le chlorure est insoluble), ou à des sels de plomb (dont le sulfure est insoluble).

A) Préparation de l'uranyltricarbonate de calcium par double décomposition entre l'uranyltricarbonate d'argent et le chlorure de calcium

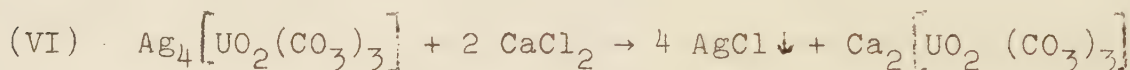
L'uranyltricarbonate d'argent, $\text{Ag}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ a été préparé par double décomposition entre des solutions de nitrate d'argent et d'uranyltricarbonate d'ammonium. Ce dernier composé, soluble, s'obtient sans difficulté, en ajoutant un excès de carbonate d'ammonium à une solution de nitrate d'uranyle.

Le précipité obtenu après les réactions précédentes est constitué, après lavage, par un mélange d'uranyltricarbonate d'argent et de carbonate d'argent.

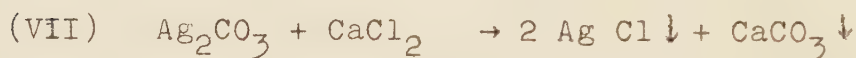
On le fait réagir avec une solution de chlorure de calcium, en ajoutant cette dernière à une suspension du

du précipité dans l'eau distillée.

Le chlorure de calcium réagit d'une part avec l'uranyltricarbonate d'argent suivant l'équation :



Il réagit d'autre part avec le carbonate d'argent suivant l'équation :



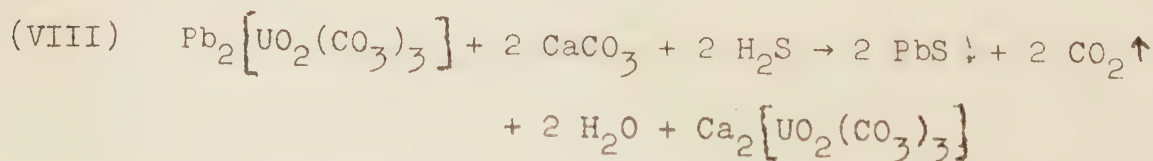
Si l'on évite un excès de chlorure de calcium, la solution contient uniquement de l'uranyltricarbonate de calcium, soluble, que l'on peut séparer des produits insolubles par filtration.

B) Préparation de l'uranyltricarbonate de calcium par réaction de l'hydrogène sulfuré sur une suspension d'uranyltricarbonate de plomb et de carbonate de calcium.

L'uranyltricarbonate de plomb : $Pb_2[UO_2(CO_3)_3]$ très peu soluble a été préparé en faisant réagir une solution de nitrate de plomb sur une solution d'uranyltricarbonate d'ammonium.

Le précipité obtenu est lavé et mis en suspension dans l'eau avec une quantité suffisante de carbonate de calcium fraîchement précipité et lavé.

Lorsqu'on fait passer ensuite dans cette suspension, un lent courant d'hydrogène sulfuré, il se produit la réaction suivante :



l'uranyltricarbonate de calcium passe en solution, le gaz carbonique se dégage et le sulfure de plomb précipite.

Ces deux méthodes conduisent donc à des solutions d'uranyltricarbonate de calcium pur.

Nous les avons concentrées à 30°C, sous cloche, en absorbant la vapeur d'eau par du gel de silice. En outre, une atmosphère légèrement enrichie en gaz carbonique, permet d'éviter toute décomposition au cours de l'évaporation.

Les cristaux que nous avons finalement obtenus ont été recueillis, lavés rapidement à l'eau glacée, redissous dans l'eau distillée et recristallisés à 20°C.

3°) Propriétés de l'uranyltricarbonate de calcium pur

Les cristaux d'uranyltricarbonate de calcium se présentent, après séchage à 20°C sous la forme de tablettes jaunes transparentes (figure 3) de composition :

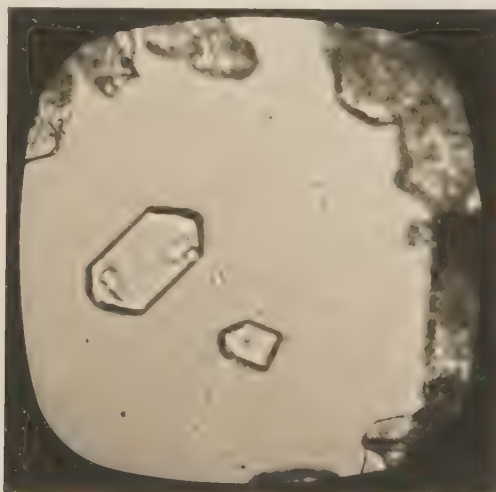
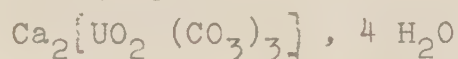


Fig.3

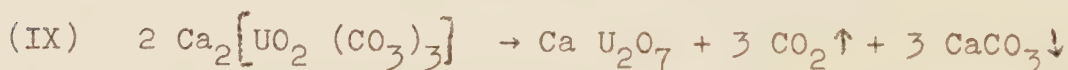
La solubilité dans l'eau de l'uranyltricarbonate de calcium pur est égale à 17,35 grammes de sel anhydre pour 100 cm³ de solution à 20°C.

Le pH de la solution saturée d'uranyltricarbonate de calcium est égal à 7,7.

Cette solution se décompose très lentement à l'air libre et laisse déposer, peu à peu, un mélange de carbonate de calcium et d'uranates de calcium.

Le phénomène de décomposition est accéléré si l'on fait le vide au-dessus de la solution ou si l'on effectue la concentration de la solution sous cloche et à la pression atmosphérique, mais en présence d'un absorbeur de gaz carbonique.

A l'ébullition la décomposition est rapide et peut être représentée par l'équation suivante :



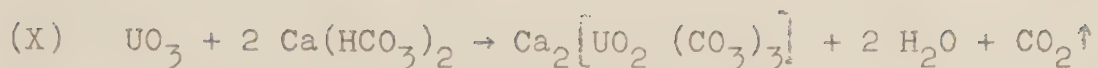
4°) Interprétation des différences constatées entre les résultats de Bachelet et les nôtres.

En 1952 Bachelet et ses collaborateurs (27) ont indiqué une méthode de préparation de l'uranyltricarbonate de calcium différente des nôtres.

La solubilité du sel qu'ils ont obtenu est également différente : 0,22 g. d'uranyltricarbonate de calcium anhydre pour 100 cm³ de solution.

Afin de lever cette contradiction nous avons étudié la méthode de préparation Bachelet.

Cette méthode consiste à faire barboter un courant de gaz carbonique dans une suspension d'oxyde uranique hydraté et de carbonate de calcium. Au cours de cette opération, il doit se produire la réaction suivante :



Nous avons obtenu aisément des cristaux vert-jaunes semblables à ceux qu'il a décrits, nous les avons examiné au microscope et nous n'avons pas trouvé de plaquettes jaunes transparentes, homogènes, analogues aux cristaux obtenus par nos méthodes de préparation.

En outre nous avons observé que le produit préparé par la méthode de Bachelet contient au moins deux phases : une phase formée de cristaux opaques fortement colorés et une phase formée de cristaux transparents incolores.

Sur le cliché de la figure 5, on peut voir des plaques transparentes et une plaque opaque triangulaire.

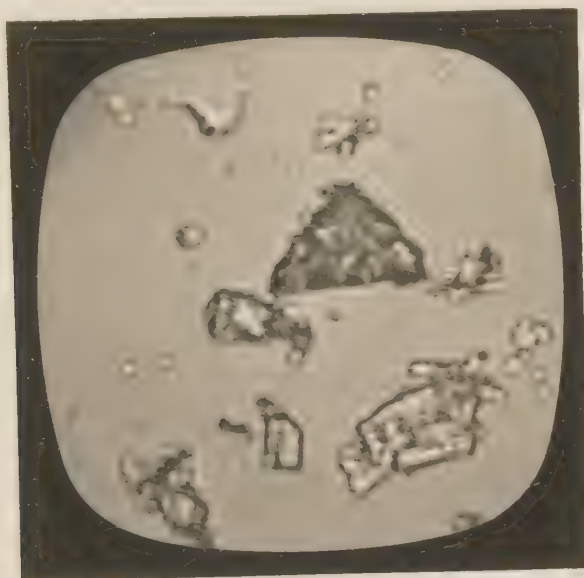


Fig.5

L'analyse de ces mélanges de cristaux montre que leur composition centésimale varie légèrement d'un essai à l'autre, tout en restant voisine de la composition de l'uranyltricarbonate de calcium.

Nous avons cherché à préciser ces observations en nous efforçant de séparer les différentes phases par centrifugation des cristaux, finement broyés, dans un mélange d'alcool isopropylique et de bromoforme.

Nous avons constaté en effet, un enrichissement en uranium de la partie inférieure du culot de centrifugation.

Les résultats de ces déterminations sont consignés dans le tableau V.

Tableau V

	Uranium %	Rapport U/Ca
Mélange des cristaux d'origine	42,6	2,60
Partie inférieure du culot de centrifugation.	43,3	2,72
Partie supérieure du culot de centrifugation	42,4	2,57

En outre si l'on concentre, après filtration, la solution séparée du mélange de cristaux, elle abandonne, lorsque la concentration est suffisamment avancée, des cristaux jaunes, plats, homogènes, dont l'aspect physique et la composition chimique sont identiques à ceux de l'uranyltricarbonate de calcium que nous avons préparé.

Ces résultats montrent que la technique utilisée par Bachelet ne permet pas de préparer l'uranyltricarbonate de calcium pur avec un bon rendement.

La proportion d'uranium combiné à l'état d'uranyltricarbonate de calcium au cours de cette préparation n'excede pas en effet 3 ou 4% de la quantité d'uranium engagée (ce composé est d'ailleurs en solution).

Le reste de l'uranium se trouve à l'état d'uranyltricarbonate de calcium hydraté cristallisé, mélangé à des cristaux de carbonate de calcium.

Ce mélange présente approximativement la composition de l'uranyltricarbonate de calcium.

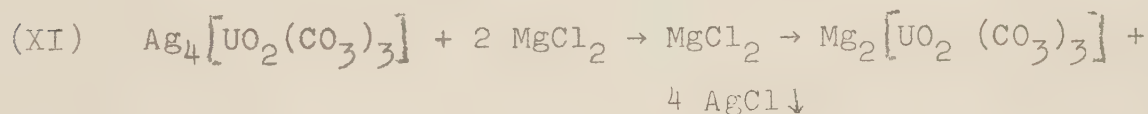
II - L'URANYLTRICARBONATE DE MAGNESIUM

1°) Préparation de l'uranyltricarbonate de magnésium

Nous avons préparé l'uranyltricarbonate de magnésium par double décomposition entre l'uranyltricarbonate d'argent et le chlorure de magnésium.

Ce mode de préparation est identique à celui que nous avons utilisé pour la préparation de l'uranyltricarbonate de calcium pur.

L'addition de chlorure de magnésium au précipité d'uranyltricarbonate d'argent et de carbonate d'argent provoque les réactions suivantes :



Le chlorure d'argent est très peu soluble, mais la solubilité du carbonate d'argent n'est pas négligeable.

On peut limiter au maximum la réaction (XII) en ajoutant une quantité de chlorure de magnésium juste suffisante

pour produire la réaction (XI) qui se produit la première.

Dans ces conditions, l'uranyltricarbonate de magnésium passe seul en solution ; après cristallisation il peut être purifié à l'aide des procédés déjà décrits lors de la préparation de l'uranyltricarbonate de calcium.

2°) Propriétés de l'uranyltricarbonate de magnésium

Les cristaux se présentent en longues aiguilles jaunes (figure 4).

Lorsqu'ils sont en équilibre avec la solution ils sont hydratés à 20 molécules d'eau et présentent alors la composition :

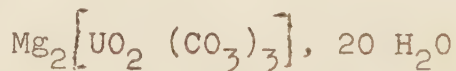


Fig.4

La solubilité à 20°C exprimée en grammes de sel anhydre : $\text{Mg}_2 \text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3$ est de 5,96 g pour 100 cm³ de solution saturée.

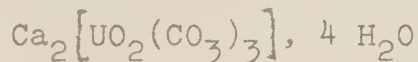
La solution d'uranyltricarbonate de magnésium saturée à un pH de 9,1 environ.

Elle est beaucoup plus stable que celle d'uranyltricarbonate de calcium. Il est nécessaire de réaliser plusieurs évaporations à sec, en présence d'un produit absorbant le gaz carbonique, pour produire une décomposition notable.

Conclusion.

Nous avons décrit plusieurs méthodes de préparation des uranyltricarbonates de calcium et de magnésium qui conduisent à des produits identiques.

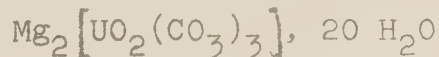
L'uranyltricarbonate de calcium séché à 20°C nous a paru être un hydrate de formule :



relativement soluble dans l'eau. Mais ses solutions se décomposent lentement.

Nos résultats sont différents de ceux de Bachelet et nous avons montré que ce dernier ne préparait pas en réalité l'uranyltricarbonate de calcium.

L'uranyltricarbonate de magnésium cristallisé au sein de sa solution, nous a paru être un hydrate de formule :



Il est moins soluble dans l'eau que le sel de calcium, mais ses solutions sont beaucoup plus stables.

C H A P I T R E III

SEPARATION ET DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES PHOSPHATES NATURELS

-:-:-:-

Le problème du dosage chimique de l'uranium dispersé à la dose de quelques parties par million dans les phosphates naturels ne pouvait être abordé que si l'on était en possession d'une méthode de séparation des ions PO_4^{3-} et UO_2^{2+} .

Nous avons donc été amené à rechercher un procédé de séparation des ions uranyle et orthophosphorique : ce procédé, basé sur la solubilité des uranyltricarbonates que nous avons étudiés dans le chapitre II sera décrit dans la première partie de ce chapitre.

Nous avons ensuite étudié son application au dosage de l'uranium dans les fluorapatites sédimentaires : l'exposé de cette méthode de dosage constituera la seconde partie de ce chapitre.

I - SEPARATION DES IONS ORTHOPHOSPHORIQUE ET URANYLE

La séparation des ions PO_4^{3-} des ions UO_2^{2+} peut être réalisée, en principe, par trois techniques différentes : on peut faire appel aux solvants sélectifs, aux échanges d'ions ou aux méthodes chimiques.

L'application à l'analyse quantitative de la méthode d'extraction par solvants (29), se heurte à une grave difficulté qui provient de la présence d'acide fluorhydrique, dès l'origine, dans les solutions d'attaque du phosphate.

Les obstacles que l'on rencontre lorsqu'on tente de séparer les ions PO_4^{3-} et UO_2^{2+} de la fluorapatite proviennent en général de la valeur élevée du rapport des teneurs de ces 2 ions dans le minerai.

Ce rapport, très défavorable, oblige à traiter environ 100 g. de phosphate si l'on veut terminer l'analyse par un dosage gravimétrique de l'uranium.

Dans ces conditions la méthode par échange d'ions (30) exigerait environ un décalitre de résine et conduirait à manipuler près de 100 litres de solution.

L'excès d'ions PO_4^{3-} s'oppose également à la précipitation totale des ions UO_2^{2+} par l'acide ferrocyanhydrique selon le procédé de Fresenius et Hintz (31).

Une méthode^a cependant retenu notre attention. Elle est due à Reichardt (32) et elle consiste à traiter la solution des 2 ions par un excès de carbonate de sodium, puis à précipiter ensuite le phosphate par la mixture magnésienne.

L'uranium reste en solution sous forme d'uranyltricarbonate en présence d'un excès de carbonate de sodium.

Telle qu'elle est décrite cette méthode ne peut pas être appliquée au traitement des fluorapatites, le pH

trop élevé des solutions de carbonate de sodium provoque en effet la précipitation d'une partie du sel d'uranyle à l'état d'uranates (33) et la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien se fait très mal en présence de carbonate de sodium.

Le principe de cette séparation est cependant correct. En effet, si l'on substitue le carbonate d'ammonium moins alcalin, au carbonate de sodium, on complexe entièrement le sel d'uranyle à l'état d'ions uranyltricarbonique qui restent en solution et les ions Ca^{2+} du minerai précipitent, en partie à l'état de phosphate, en partie à l'état de carbonate.

Il suffit ensuite pour éliminer le reste d'ions PO_4^{3-} de la solution d'y ajouter un excès de chlorure d'ammonium, puis de la mixture magnésienne. Le chlorure d'ammonium empêche la précipitation, des ions Mg^{2+} , ajoutés par l'excès de carbonate d'ammonium et facilite la formation de phosphate ammoniaco-magnésien.

La séparation comporte donc essentiellement deux opérations.

Première opération : Formation du complexe tricarbonique de l'uranium.

Dans cette opération on utilise la solubilité de l'uranyltricarbonate de calcium pour amener en solution l'uranium à l'état de $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ et précipiter les ions Ca^{2+} à l'état de carbonate et phosphate.

Cette méthode a été étudiée en détail par les chimistes du "Manhattan Project" (34)(35).

Ils ont établi qu'il est nécessaire de verser goutte à goutte et en agitant fortement la solution légèrement acide qui contient l'uranium à complexer, dans un grand excès d'une

solution à 2,5% de carbonate d'ammonium dans l'ammoniaque à 13°B.

Nous avons adopté pour cette solution une concentration en carbonate d'ammonium 4 fois plus élevée, pour augmenter son pouvoir complexant vis à vis des sels d'uranyle et éviter ainsi la formation de phosphate d'uranyle insoluble.

La solution qui contient le sel d'uranyle est ajoutée à froid dans le carbonate d'ammonium ammoniacal, puis le mélange est porté à 65-70°C pour terminer l'opération.

Le précipité est séparé par centrifugation, puis lavé sommairement avec une solution 0,3 N en NH_3 et 0,2 N en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Une redissolution du précipité lavé et un nouveau traitement au carbonate d'ammonium ammoniacal permet d'éviter tout entraînement d'uranium par les sels insolubles de calcium.

Deuxième opération : Précipitation du phosphate

L'opération précédente nous a conduit à une solution qui contient : CO_3^{2-} , $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, NH_4^+ , NH_4OH et la partie des ions PO_4^{3-} du minerai soustraite à la précipitation à l'état de phosphate de calcium par l'action des ions CO_3^{2-} .

Cette solution est additionnée d'abord de chlorure d'ammonium de façon à atteindre une concentration de 10% environ à NH_4Cl , puis les ions PO_4^{3-} sont précipités par une solution de chlorure de magnésium, ajoutée en quantité excédentaire par rapport au carbonate d'ammonium utilisé. Grâce à la solubilité de l'uranyltricarbonate de magnésium, les ions uranyltricarboniques restent en solution.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est lavé sommairement, avec une solution diluée de carbonate d'ammonium ammoniacal, additionnée de chlorures d'ammonium et de magnésium.

Il est ensuite redissous puis reprécipité à nouveau pour éviter tout entraînement d'uranium.

Les solutions recueillies après filtration et lavage contiennent tout l'uranium complexe à l'état d'ions uranyltricarbonique et sont complètement débarrassées de PO_4^{3-} et de Ca^{2+} .

II - APPLICATION DE LA METHODE DE SEPARATION DES IONS ORTHOPHOSPHORIQUE ET URANYLE AU DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES PHOSPHATES NATURELS.

La méthode de séparation décrite ci-dessus est d'autant plus facile à appliquer que les quantités de précipités à séparer dans les deux opérations sont plus faibles.

Nous avons donc étudié une première concentration de l'uranium qui réduit notablement les quantités d'ions à séparer par la suite .

Première concentration de l'uranium

100 grammes de minerai sont attaqués par l'acide chlorhydrique, ajouté en quantité suffisante pour libérer théoriquement l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique de la fluorapatite.

L'attaque est effectuée à froid, en présence d'une quantité d'eau suffisante pour que la solution finale soit environ N/1 en acide phosphorique puis elle est terminée à l'ébullition.

La solution acide est filtrée, elle contient la majeure partie de l'uranium, pratiquement tout le PO_4^{3-} et toute la chaux du minerai.

On sait que les ions uranyle sont précipités par les ions PO_4^{3-} dès pH 1,2. A pH 2,3, on considère que la précipitation de l'uranium est complète (36).

Nous avons donc pour concentrer l'uranium de cette solution amené son pH à 3,8-4, par addition d'ammoniaque : il précipite un mélange de phosphate bicalcique et monocalcique qui entraîne le phosphate d'uranyle.

La solution séparée du précipité, après ébullition du mélange, puis refroidissement, contient encore une petite quantité d'uranium de l'ordre de 4 à 5 mg. par litre.

Ces dernières traces d'uranium sont précipitées à l'état de phosphate uraneux, moins soluble que le phosphate d'uranyle.

Pour cela, la solution est introduite dans un ballon bouché, rempli d'azote, elle est additionnée d'une petite quantité de chlorure cuivrique dont le cuivre après réduction jouera le rôle d'entraîneur du phosphate uraneux, puis elle est réduite par 1,5 à 2% d'hydrosulfite de sodium.

Le mélange est abandonné au repos pendant une nuit. Le précipité est ensuite recueilli, la solution séparée ne contient plus d'uranium récupérable.

Après ces opérations, l'uranium est réparti entre :

- l'insoluble qui résulte de l'attaque du minerai par l'acide chlorhydrique.

- le précipité de phosphate de calcium.

- le précipité de cuivre réduit.

Ces précipités sont réunis et attaqués par l'acide chlorhydrique d'abord, à l'ébullition puis ensuite par l'acide nitrique.

L'addition d'acide en 2 stades a pour but de limiter au maximum la formation des sulfates à partir des composés du soufre qui imprègnent le précipité de cuivre réduit et de phosphate uraneux.

L'uranium passe intégralement en solution à l'état de sel d'uranyle dans le mélange des acides.

La silice entraînée dans cette opération est insolubilisée puis séparée par filtration après reprise de l'extrait par l'acide chlorhydrique.

La solution filtrée contient tout l'uranium et des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+} .

Séparation des ions PO_4^{3-} et UO_2^{2+}

La solution filtrée est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un louche persistant, qui est redissous à chaud par quelques gouttes d'acide nitrique.

Elle est ensuite traitée selon la méthode décrite dans la première partie de ce chapitre.

Après ces opérations, l'uranium, se trouve intégralement dans une solution débarrassée des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+} qui contient principalement de l'ammoniaque, du carbonate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et du chlorure de magnésium et également un peu de sulfates, ces derniers proviennent du minerai et de l'oxydation de l'hydrosulfite ajouté pour réduire l'uranium à la valence IV.

Deuxième concentration de l'uranium

Il est nécessaire d'éliminer totalement les sulfates avant de précipiter l'uranium de cette solution. L'ion SO_4^{2-} complexe, en effet, fortement l'ion UO_2^{2+} et empêche sa précipitation complète à l'état d'uranate.

La solution précédente est débarrassée de l'ammoniaque et des ions carbonique par chauffage, puis acidification.

Les sulfates sont ensuite précipités à l'ébullition par addition d'une solution de chlorure de baryum. Après digestion le sulfate de baryum est séparé par filtration.

L'uranium, de cette nouvelle solution, est précipité à l'aide d'une solution d'ammoniaque et de baryte, formée en mélangeant un volume d'ammoniaque à 22°B à un volume de solution aqueuse saturée de baryte.

Cette solution alcaline fournit un précipité lourd, facile à rassembler, et la baryte libre empêche toute solubilisation de l'uranium par le gaz carbonique de l'air.

La présence des ions Cu^{2+} dans la solution permet de suivre aisément l'alcalinisation ; lorsque la teinte bleu-céleste apparaît on bouche le récipient avec une soupape de Bunsen et on laisse digérer le mélange 2 ou 3 heures au bain-marie.

Le précipité est filtré à chaud, puis lavé avec la solution ammoniacobarytique diluée au 1/10ème et chaude.

Cette seconde concentration, rassemble l'uranium dans un précipité peu abondant, principalement formé d'hydroxyde de magnésium, d'un peu de carbonate de baryum et d'uranates de Mg, Ba ou NH_4 .

On peut donc aborder ensuite la purification du sel d'uranyle.

Purification du sel d'uranyle par le tributylphosphate.

L'uranium du précipité précédent débarrassé des anions complexants, peut être purifié par extraction au tributylphosphate, après avoir été amené à l'état de nitrate d'uranyle.

Nous avons procédé à une étude expérimentale de cette méthode en l'adaptant au cas particulier qui nous intéressait. Cela nous a conduit au mode opératoire suivant :

- Le précipité d'hydroxyde de magnésium et d'urates est redissous dans l'acide nitrique et on transforme tous les sels en nitrates par évaporations répétées avec NO_3H .

- L'extrait nitrique final est repris par l'acide nitrique, le nitrate de sodium et l'eau de façon à obtenir une solution : 3 N en NaNO_3 et 0,1 N en NO_3H .

- Cette solution est filtrée. Le filtre et les traces d'insoluble sont lavés avec une solution nitrique de nitrate de sodium à la concentration indiquée ci-dessus.

Nous avons constaté expérimentalement que cette solution nous assurait un effet relarguant maximum lors du passage du nitrate d'uranyle dans le tributylbenzène.

- La solution de nitrates est ensuite épuisée à plusieurs reprises par des fractions de 15 à 20 cm^3 d'une solution à 20% en volume de tributylphosphate dans le benzène.

Quatre extractions suffisent pour extraire la totalité de l'uranium de la phase aqueuse.

La solution de sel d'uranyle dans le tributylphosphate abandonne toujours des ions uranyle si on essaye de la laver avec des solutions aqueuses, même chargées de nitrate de sodium et acidulée par l'acide nitrique. Il faut donc renoncer au lavage de la phase organique chargée de sel d'uranyle.

- Les ions uranyle sont extraits de cette phase par agitation avec une solution aqueuse de carbonate d'ammonium à 2,5%.

Trois épuisements au carbonate d'ammonium, suivis chacun d'un lavage à l'eau, permettent de rassembler la totalité de l'uranium à l'état d'uranyltricarbonate d'ammonium.

Le pouvoir complexant du carbonate d'ammonium vis à vis des ions uranyle facilite leur passage dans la couche aqueuse. De plus les traces de fer et de silice entraînées par le tributylphosphate précipitent et se rassemblent à l'interface de séparation des deux phases.

Purification de l'uranium par précipitation :
Dosage gravimétrique.

La solution précédente contient outre l'uranium, un peu de sels alcalins et alcalino-terreux.

Nous avons adopté, pour éliminer ces dernières traces d'impuretés, une méthode de séparation du sel d'uranyle par précipitation à la pyridine.

Les ions alcalins et alcalino-terreux restent en solution et la précipitation des ions uranyle par la pyridine ne risque pas d'être faussée par le gaz carbonique de l'air (37).

La solution aqueuse qui contient le complexe uranyltricarbonique est évaporée à sec à deux reprises avec l'acide nitrique.

L'extrait est remis en solution avec une goutte de NO_3H , 2 N et 50 cm^3 d'eau. Cette solution est additionnée de 5 grammes de nitrate d'ammonium, d'un peu de pâte de cellulose (préalablement trempée dans le nitrate d'ammonium à 5%), puis l'uranium est précipité par un excès d'une solution aqueuse de pyridine à 20%.

Le mélange est porté à 65-70°C, abandonné quelques heures à cette température, puis il est filtré.

Le précipité d'uranates est ensuite lavé avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium à 3%, additionnée de 0,5% de pyridine.

Le filtre et son contenu sont séchés puis calcinés à 1000°C et le résidu d'oxyde U_3O_8 est pesé.

Contrôle de la méthode

Nous avons préparé avec des produits purs des solutions chlorhydriques qui contenaient les éléments principaux correspondants à 100 grammes de fluorapatite naturelle.

Ces solutions ont été additionnées de quantités connues d'uranium et nous avons procédé au dosage.

Le tableau VI reproduit les résultats obtenus :

Tableau VI

Uranium mg. ajoutés	Uranium mg. retrouvés	Erreur
9,5	8,9	- 6,3
22	21,5	- 2,3
58	57	- 1,7

Les erreurs sont toutes par défaut. On peut penser qu'elles résultent principalement de la solubilité du phosphate uraneux qui est précipité en solution acide environ N/1, dans un volume de solution pratiquement constant de 1,6 à 1,8 litres. L'erreur relative dans ces conditions décroît lorsque la teneur en uranium croît pour une teneur en uranium de 115 ppm, qui correspond à la moyenne trouvée dans le gisement l'erreur est voisine de 5%.

Si on extrapole les résultats du tableau VI on trouve que la limite de sensibilité de la méthode est autour de 0,8 mg. % grammes de prise, soit : 8 ppm d'uranium dans le minerai.

En Conclusion, nous avons utilisé la solu'bilité des uranyltricarbonates de calcium et de magnésium pour mettre au point une méthode de séparation des ions PO_4^{3-} et UO_2^{2+} en deux temps.

Dans le premier temps, on forme et on extrait le complexe tricarbonique de l'uranium et dans le deuxième temps on précipite les phosphates par addition d'un sel de magnésium.

Nous avons ensuite étudié l'application de cette méthode de séparation au dosage de l'uranium dans les phosphates.

L'uranium est rassemblé, d'une part à l'état de phosphate d'uranyle, entraîné par des phosphates de calcium, d'autre part à l'état de phosphate uraneux, entraîné par du cuivre réduit.

Les ions PO_4^{3-} et UO_2^{2+} sont séparés après redissolution de ces précipités.

Les phosphates sont précipités sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien et l'uranium reste en solution sous forme d'uranyletricarbonate de magnésium.

Il est précipité de cette solution à l'état d'uranates, après élimination des anions gênants.

Les uranates sont ensuite transformés en nitrate d'uranyle et ce dernier est purifié par extraction au tributylphosphate.

Enfin, une dernière précipitation de l'uranium par la pyridine permet, après calcination, d'obtenir U_3O_8 pur.

Le seuil de sensibilité de la méthode est situé autour de 8 ppm et l'erreur relative est d'environ 5% par défaut pour une teneur en uranium de 115 ppm qui correspond à la richesse moyenne du gisement.

C H A P I T R E IV

DOSAGE DES CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET DES OLIGO-ELEMENTS DES PHOSPHATES NATURELS

-:-:-:-:-

Après avoir mis au point une méthode de dosage de l'uranium par voie chimique, il nous a paru intéressant de rechercher s'il existait des relations entre les proportions d'uranium et les proportions des autres éléments du phosphate.

Nous avons entrepris pour cette raison le dosage des constituants principaux et des oligo-éléments les plus courants dans les apatites naturelles.

Mais le dosage du fluor nous a semblé présenter une difficulté particulière. La méthode actuellement la plus répandue est en fait la méthode de Willard et Winter (38) : elle consiste à séparer le fluor sous forme d'acide fluosilicique et à doser ensuite cet élément à l'aide du nitrate de thorium, en présence d'un indicateur.

Ce dosage est en réalité délicat : le virage est difficile à saisir et la précision en est amoindrie (39)(40)(41)(42). D'autre part, l'entraînement sous forme de H_2SiF_6 peut être incomplet si les composés étudiés renferment certains constituants, comme Al_2O_3 , qui forment des complexes fluorés stables (41)(43).

Nous avons donc repris l'étude d'une méthode de dosage du fluor sous forme de fluorure de lanthane, que nous avons déjà entreprise il y a quelques années (44).

Nous décrirons dans une première partie les résultats de cette étude qui nous ont conduit à mettre au point une nouvelle méthode physico-chimique de dosage du fluor.

Dans une deuxième partie, nous indiquerons rapidement les méthodes utilisées pour le dosage des autres constituants des fluorapatites naturelles.

I - DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DU FLUOR PAR PRECIPITATION SOUS FORME DE FLUORURE DE LANTHANE.

Le dosage du fluor par précipitation à l'état de La F_3 fut préconisé pour la première fois par Meyer en 1924 (45).

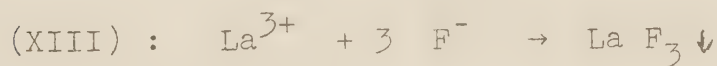
Le produit de solubilité de LaF_3 est en effet très faible (46), mais on a vite constaté que ce précipité entraîne des quantités importantes et variables d'hydroxydes de lanthane.

De nombreux expérimentateurs se sont intéressés à cette question (47)(48)(49)(50)(51)(44), mais devant les difficultés rencontrées la méthode ne fut pas retenue.

Nous pensions surmonter ces difficultés en utilisant des complexants et en opérant à un pH bien déterminé. Nous avons entrepris, dans cette intention, une étude potentiométrique du phénomène de précipitation des ions fluor par les ions La^{3+} .

Etude expérimentale de la réaction du chlorure de lanthane sur le fluorure de sodium.

Lorsqu'on ajoute, à une solution de fluorure de sodium à pH 6,74 par exemple, une solution de chlorure de lanthane à pH 5,33, en quantité très légèrement supérieure à la proportion stoechiométrique correspondant à la réaction (XIII) :

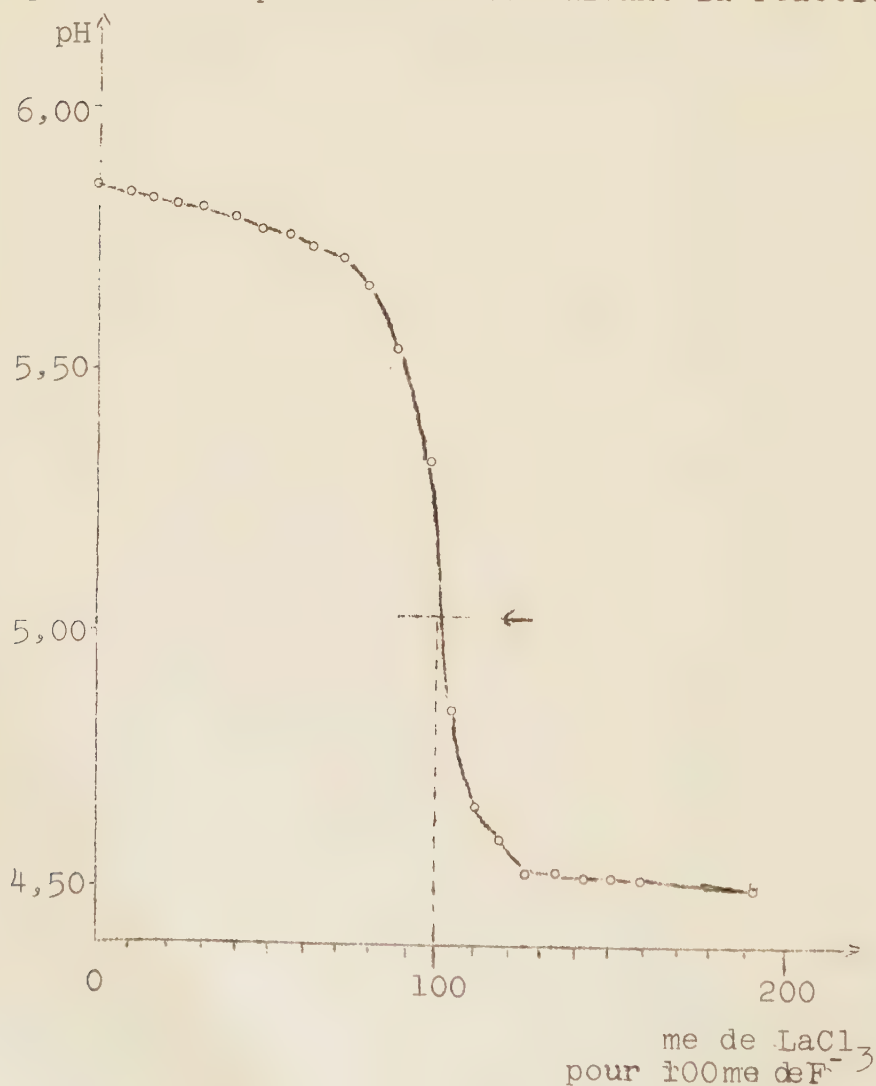


On obtient un précipité gélatineux de fluorure de lanthane. Mais on observe également que le pH du milieu s'abaisse à 4,23.

Afin de préciser les conditions de cette libération inaccoutumée d'ions H^+ nous avons suivi, par potentiométrie, la variation de pH de la solution de fluorure de sodium au cours de l'addition de quantités croissantes de chlorure de lanthane.

La courbe obtenue est représentée par la figure 6.

On constate, au cours du phénomène, tout d'abord une lente diminution du pH, suivie d'une variation brutale au moment où la proportion de chlorure de lanthane ajoutée correspond à la précipitation complète du fluor suivant la réaction(XIII).



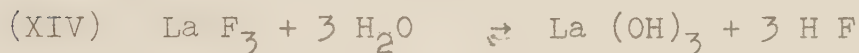
Au delà de ce point d'équivalence, la diminution de pH se poursuit encore, mais la décroissance est de plus en plus faible.

Enfin, la position du point d'inflexion sur la courbe correspond exactement aux proportions stoechiométriques relatives à la réaction XIII.

Interprétation du mécanisme du phénomène

La position du point d'inflexion sur la courbe nous a conduit à exclure dans l'interprétation du phénomène, l'hypothèse selon laquelle la libération d'ions H^+ serait due à une hydrolyse du fluorure de lanthane.

Dans cette hypothèse en effet, la réaction d'hydrolyse pourrait s'écrire :



et l'équation d'équilibre correspondante serait :

$$(XV) \quad \frac{[La (OH)_3] [H F]^3}{[La F_3]} = K_H$$

Mais $[La F_3]$ et $[La(OH)_3]$ sont donnés par les produits de solubilité respectifs du fluorure de lanthane et de l'hydroxyde de lanthane : $1,4 \cdot 10^{-18}$ et $1 \cdot 10^{-19}$ (52).

On tire donc de l'équation XV ci-dessus :

$$(XVI) \quad [H F] = [14 \cdot K_H]^{1/3}$$

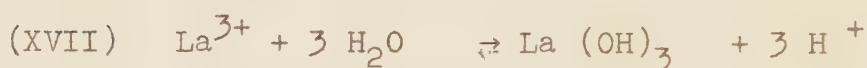
La quantité de $H F$ formée et par conséquent la quantité d'ions H^+ serait pratiquement constante, suivant cette hypothèse au cours de la réaction.

Elle atteindrait cette valeur constante dès que les produits de solubilité de $La (OH)_3$ et $La F_3$ seraient

atteints, c'est à dire dès le début des additions d'ions La^{3+} : la position du point d'inflexion serait donc indépendante de la teneur en fluor et confondue pratiquement avec l'origine.

Mais on sait que le chlorure de lanthane est hydrolysé : son hydrolyse a été étudiée par Kleinheksel et Kremers (53).

On peut la représenter par l'équation XVII :



Les solutions de chlorure de lanthane ont en effet un pH acide qui est de l'ordre de 4,4 si la solution est N/25.

Nous avons été conduit à admettre que la forme de la courbe de la figure 6 résulte du déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse du chlorure de lanthane.

Dans la première partie du phénomène, les ions F^- de la solution de fluorure alcalin, se combinent aux ions La^{3+} , du chlorure de lanthane versé, pour donner naissance au précipité de fluorure très peu soluble.

Dans ces conditions les ions La^{3+} seraient éliminés de l'équilibre XVII et celui-ci serait déplacé vers la gauche les concentrations en $\text{La}(\text{OH})_3$ et H^+ seraient alors négligeables dans le milieu et l'addition de LaCl_3 ne provoquerait qu'une faible variation du pH.

Au voisinage du point d'équivalence, les ions F^- sont presque entièrement précipités, la concentration de la solution en La^{3+} commence à croître.

D'autre part, l'hydroxyde de lanthane produit par l'hydrolyse du chlorure peut s'adsorber sur le fluorure de lanthane formé.

Ces deux phénomènes peuvent donc se conjuguer pour déplacer l'équilibre de la réaction d'hydrolyse vers la droite. Dans ces conditions la concentration en ions H^+ augmenterait très rapidement.

Au delà du point d'équivalence la concentration du mélange en La^{3+} continue à croître mais lorsque le fluorure ne peut plus adsorber d'hydroxyde, l'élimination de $La(OH)_3$ par adsorption cesse et le pH du système réactif diminue alors très lentement par suite de l'introduction des ions H^+ présents dans la solution de chlorure de lanthane.

On peut ainsi comprendre que le point d'inflexion corresponde pratiquement à la formation du fluorure de lanthane selon la réaction XIII.

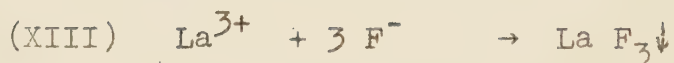
Application du phénomène à l'analyse

Le phénomène que nous venons d'étudier permet un dosage potentiométrique du fluor extrêmement simple.

Pour cela, on ajoute cm^3 par cm^3 , une solution titrée N/25 de chlorure de lanthane à la solution de fluorure alcalin. Cette dernière est agitée et on suit la variation de pH à l'aide d'une électrode à quinhydrone reliée à un potentiomètre. Il est préférable en effet, de ne pas utiliser une électrode de verre qui est toujours très sensible à la présence des ions F^- .

Le dosage est plus précis si l'on a pris la précaution de ramener à 6-6,5 le pH de la solution de chlorure de lanthane par quelques gouttes d'une solution de soude N/10.

L'abscisse du point d'inflexion de la courbe pH/cm^3 de chlorure de lanthane ajoutés permet de connaître la quantité de La^{3+} nécessaire pour satisfaire la réaction de précipitation du fluor :



On obtient ainsi la quantité de fluor contenue dans la solution primitive.

La détermination du point d'inflexion pourrait se faire graphiquement mais il est bien préférable pour la précision des résultats de le déterminer par le calcul.

Une méthode de calcul commode consiste à localiser à l'aide de la méthode des différences, les 4 points expérimentaux d'abscisses : $n, n+1, n+2, n+3 \text{ cm}^3$ et d'ordonnées : $\text{pH}_n, \text{pH}_{n+1}, \text{pH}_{n+2}, \text{pH}_{n+3}$ qui encadrent le point d'inflexion dont on détermine ensuite l'abscisse à l'aide de la formule :

$$X_{\text{cm}^3} = n + \frac{(\text{pH}_{n+3}) - 4(\text{pH}_{n+2}) + 5(\text{pH}_{n+1}) - 2(\text{pH}_n)}{(\text{pH}_{n+3}) - 3(\text{pH}_{n+2}) + 3(\text{pH}_{n+1}) - (\text{pH}_n)}$$

Sensibilité de la méthode. Seuil d'application

Nous avons étudié l'influence de la dilution de fluorure de sodium sur le dosage.

Pour cela, nous avons préparé des solutions contenant une même quantité de fluorure de sodium à des concentrations décroissantes et nous y avons dosé le fluor par potentiométrie.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII

Concentration de la solution en fluor	quantité de fluor ajoutée	quantité de fluor dosée	Erreur %	écart moyen de pH dans les zones d'inflexion
100 ppm	9,65	9,67	+ 0,21	0,229
40 ppm	9,65	9,72	+ 0,72	0,157
20 ppm	9,65	9,69	+ 0,41	0,097

On voit que l'influence de la dilution sur la précision du dosage est négligeable, mais l'augmentation de la dilution entraîne cependant une décroissance des écarts de pH, caractéristiques de la zone d'inflexion. Nous avons trouvé, que les logarithmes des écarts de pH décroissent à peu près linéairement avec la dilution, ce qui nous a permis d'estimer la dilution limite à 10 ppm environ.

Nous avons également cherché à préciser la quantité minima de fluor dosable par cette méthode : elle doit être supérieure ou égale à 2 mg. de fluor dans l'essai pour permettre de caractériser le point d'inflexion.

Application de la méthode de dosage potentiométrique du fluor à l'analyse des fluorapatites naturelles.

Dans la méthode de dosage potentiométrique du fluor les ions gênants sont, à deux exceptions près, ceux qui s'opposaient déjà au dosage par la méthode "Thorium-alizarine" ; la méthode potentiométrique, à l'inverse de celle de Willard et Winter, s'accommode de la présence de SO_4^{2-} mais non de SiF_6^{2-} .

Nous avons pensé que la tolérance de la méthode potentiométrique pour SO_4^{2-} permettrait d'éviter la distillation et d'effectuer une séparation de l'ensemble des ions gênants par une méthode chimique.

Cette méthode revient à solubiliser tout d'abord le fluor par une fusion alcaline, puis à décomposer ensuite les fluosilicates, fluoaluminates, et alumino-silicates ; les anions gênants sont ensuite précipités par l'ion Ag^+ . Les ions Ag^+ en excès sont finalement précipités sous forme de chlorure.

A) Solubilisation du fluor

Un mélange de soude caustique, carbonate de sodium et silice précipitée calcinée dans les proportions de : 4 g de Na_2CO_3 2,5 g de Na OH 0,6 g de SiO_2 pour 0,6 à 1g. de fluorapatite permet une solubilisation complète du fluor.

Le produit qui résulte de la fusion est désagrégué par une solution aqueuse étendue de soude caustique et de carbonate de sodium à l'ébullition.

La solution obtenue contient les anions suivants :



qu'il faut éliminer ou décomposer pour pouvoir doser le fluor à l'aide du chlorure de lanthane.

B) Elimination des ions gênants

Les fluoraluminates, les fluosilicates et les silicoaluminates sont décomposés en les faisant bouillir avec une solution de soude ; il se forme des fluorures, de l'aluminate et du silicate de sodium.

Le mélange est porté à l'ébullition, puis additionné de nitrate d'argent en solution jusqu'à cessation de précipité.

Les ions PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AlO_2^- , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} sont précipités à l'état de sels d'argent insolubles, et les ions OH^- sont éliminés en donnant Ag_2O insoluble.

Dans la solution séparée des sels d'argent insolubles l'excès d'argent est précipité par addition de chlorure de sodium et la solution est filtrée.

On dose ensuite dans ce filtrat, le fluor par la méthode potentiométrique au chlorure de lanthane.

II - DOSAGE DES CARBONATES, DES PHOSPHATES, DE L'ALUMINE, DES SULFATES, DU FER, DU CALCIUM, DU MAGNESIUM, DE LA SILICE ET DES PRINCIPAUX OLIGO-ELEMENTS DANS LES PHOSPHATES NATURELS

1°) Dosage des carbonates

Des conditions locales nous ont contraint à utiliser la méthode acidimétrique pour le dosage du gaz carbonique. Dans cette méthode le gaz carbonique dégagé barbote dans une solution de baryte titrée dont l'excès est en général dosé en retour par le phtalate acide de potassium.

Mais le phtalate acide de potassium réagit sur le carbonate de baryum en suspension, (phtalate acide : $K = 3,1 \cdot 10^{-6}$ à 25°C ; acide carbonique : $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-11}$) (54).

Pour éviter cette cause d'erreur, nous avons modifié la méthode et nous avons dosé l'alcalinité libre restante de la baryte à l'aide d'une solution titrée de chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc réagit sur la baryte suivant l'équation :



Lorsque cette réaction est satisfaite, l'alcalinité libre de la solution a disparu et le carbonate de baryum reste inaltéré. L'indicateur qui nous a donné les meilleurs résultats pour détecter la fin de cette réaction est la nitramine en solution alcoolique.

La méthode de dosage consiste donc en définitive à attaquer le minerai par un acide. Le gaz carbonique dégagé est entraîné par un courant d'azote ou d'air carbonaté et on l'absorbe dans une solution aqueuse de baryte titrée.

L'excès de baryte libre de la solution carbonatée est ensuite dosé en présence de nitramine, à l'aide d'une solution environ N/10 de chlorure de zinc.

Le titre de la solution de chlorure de zinc est déterminé par rapport à la solution de baryte utilisée.

2°) Dosage des phosphates

Le phosphate a été dosé à l'aide de la méthode de l'"U.S. Geological Survey" (55) qui consiste après attaque nitro-fluorhydrique du minerai, à séparer P_2O_5 à l'état de phosphomolybdate, puis à le précipiter enfin à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, après redissolution du précipité phosphomolybdique.

Nous avons également adopté une modification préconisée par l'A.O.A.C. (56) et destinée à assurer au précipité de phosphate ammoniaco-magnésien la composition exacte : $Mg NH_4 PO_4$.

3°) Dosage de l'alumine

L'alumine est solubilisée par fusion alcaline oxydante et lavage à la soude diluée du produit de fusion. Elle est séparée de cette façon de Fe, Ca et Mg.

La silice est ensuite insolubilisée à une température contrôlée de $105^\circ C$ puis l'alumine est dosée gravimétriquement à l'état de phosphate en suivant la méthode indiquée par Charlot et Bezier (57)

4°) Dosage des sulfates

Les sulfates ont été dosés dans le filtrat obtenu après précipitation du phosphate d'aluminium à l'aide du chlorure de baryum qui précipite $BaSO_4$ (58).

Nous avons constaté que la précipitation du sulfate de baryum n'est gênée ni par les ions PO_4^{3-} ni par les ions F^- , si le pH de précipitation est inférieur à 1.

5°) Dosage du fer

Le fer a été dosé dans le produit insoluble obtenu après fusion alcaline oxydante destinée à la solubilisation de l'alumine.

Ce produit insoluble ne contient pratiquement pas de silice, mais il n'est pas totalement débarrassé des phosphates et il contient également : Ca, Mg, et Mn du minerai.

Ce précipité a été redissous dans l'acide chlorhydrique, puis le fer a été précipité par l'ammoniaque (59) et enfin dosé par manganimétrie, après redissolution du précipité d'hydroxyde, puis réduction par le chlorure stanneux. L'excès de réducteur était oxydé par le chlorure mercurique (60).

6°) Dosage du calcium

Le calcium a été séparé de la majeure partie du phosphate, de la silice et du fluor, par fusion alcaline oxydante du minerai et lavage à la soude diluée du produit de fusion.

Le résidu du lavage a été redissous dans l'acide chlorhydrique et nous avons précipité le calcium suivant la méthode préconisée par Charlot (61) dans le cas particulier où l'on craint la présence de SiO_2 , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , etc...

Le précipité d'oxalate de calcium recueilli a été lavé sommairement avec de l'eau chaude saturée à froid de CaC_2O_4 (62) ; nous l'avons ensuite redissous, et nous avons reprécipité une partie aliquote de la solution obtenue par l'oxalate d'ammonium.

On a enfin titré ce nouveau précipité avec une solution de permanganate après l'avoir lavé selon la méthode préconisée par Montel (62)

7°) Dosage du magnésium

Le magnésium a été dosé dans le filtrat obtenu lors du dosage précédent, après la première précipitation de l'oxalate de calcium.

Les ions oxaliques sont détruits dans cette solution par le brôme, en milieu légèrement acide (63); puis le magnésium est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, selon la méthode décrite par Charlot (64).

Le précipité est filtré, lavé, calciné et pesé à l'état de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

8°) Dosage de la silice

Nous avons utilisé la méthode mise au point par les chimistes du "Manhattan Project" (65), qui consiste à insolubiliser SiO_2 par l'acide perchlorique en présence d'une quantité d'acide borique égale à environ 2 fois le poids de minéral.

Nous avons constaté qu'il était inutile de chasser l'acide borique dans la silice recueillie, mais que par contre, il était nécessaire de déterminer les surcharges apportées par l'oxyde de fer et l'alumine toujours présents. Cette détermination se fait en volatilissant la silice par l'acide fluorhydrique.

9°) Dosage du chrome

Le chrome a été oxydé par grillage à 700-725°C du minéral préalablement traité par une solution d'un mélange de carbonate de sodium et de potassium et de nitrates de sodium et de potassium, puis séché à 100°C.

Le chromate formé a été extrait par agitation du produit calciné avec de l'eau, en présence de billes de verre. Nous avons ensuite dosé les ions CrO_4^{2-} sur une partie aliquote du filtrat à l'aide de la méthode volumétrique décrite par Charlot (66) : celle-ci consiste à titrer Cr VI par les sels ferreux, en présence de diphénylamine sulfonée comme indicateur.

10°) Dosage du manganèse

Le manganèse a été dosé à l'aide de la méthode décrite par Bear (67), qui consiste à attaquer le minerai du sulfate acide de potassium et à reprendre ensuite le produit de fusion par l'acide sulfurique étendu.

Le manganèse est oxydé ensuite par le périodate de potassium, la coloration est développée à chaud, puis une première mesure de la densité optique est effectuée à $520\text{m}\mu$.

La solution est ensuite réduite par un peu d'acide oxalique et une nouvelle mesure de la densité optique est effectuée. On rapporte la différence des densités optiques à une courbe étalon établie avec des quantités connues de MnO_4^- .

11°) Dosage du cuivre

Nous avons solubilisé le cuivre par attaque chlorhydrique du minerai, puis nous l'avons précipité par H_2S en milieu tamponné selon une méthode dérivée de celle qu'a décrite Charlot (68) (nous avons remplacé le sulfate d'ammonium du tampon par le chlorure d'ammonium).

Nous avons ensuite redissous le précipité de sulfure par l'acide nitrique et nous avons électrolysé la solution. Puis nous avons redissous le cuivre déposé sur la cathode et l'avons dosé par volumétrie en titrant par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/200, l'iode libéré par les ions Cu^{2+} d'une solution de KI. Ce

dosage a été effectué en milieu H F , NH_4F et en présence de KSCN et de quelques gouttes d'empois d'amidon (69).

12°) Dosage du cuivre

Nous avons dosé le zinc dans la solution obtenue après électrolyse du cuivre.

Pour cela nous avons utilisé une réaction colorée de cet élément, sur la résorcine en milieu ammoniacal. La méthode est très sensible : on effectue le dosage colorimétrique à 610 $\text{m}\mu$, après étalonnage préalable (70).

13°) Dosage du vanadium

Nous avons cherché à concentrer le vanadium par précipitation au cupferron, selon la méthode indiquée par Charlot (71), puis, sur le produit de calcination du précipité produit par le cupferron, nous avons appliqué la méthode de dosage du vanadium par sa réaction colorée avec le pyrocatéchol (72).

Aucune des fluorapatites étudiées n'a donné la réaction du vanadium. Nous avons alors contrôlé la sensibilité de la méthode en ajoutant du vanadium en quantité connue à de la fluorapatite naturelle. Nous avons trouvé que cette méthode permettait de caractériser environ 2 ppm de vanadium dans la fluorapatite.

14°) Dosage du thorium

Pour rechercher le thorium, nous avons procédé, comme pour l'uranium, à une première concentration.

Puis nous avons dissous le thorium des insolubles par traitement nitrique, puis sulfurique.

Nous avons ensuite effectué une double séparation par les iodates d'abord, puis par les oxalates, pour isoler et purifier le thorium.

Nous avons terminé le dosage par une précipitation du thorium à l'aide de la pyridine.

Aucune des fluorapatites étudiées ne contenait de thorium.

Nous avons pour contrôler la méthode ajouté du thorium à de la fluorapatite et nous avons procédé au dosage. Nous avons trouvé que cette méthode permettait de caractériser environ 2 ppm de thorium, dans le minéral.

En conclusion, nous avons décrit dans la première partie de ce chapitre un nouveau procédé de dosage du fluor.

Nous avons en effet observé que la précipitation des ions F^- par les ions La^{3+} est accompagnée d'une variation de pH du milieu.

Nous avons donné une interprétation de ce phénomène et nous avons montré que les courbes potentiométriques présentent un point d'inflexion qui correspond exactement au point d'équivalence de la réaction :



Nous avons montré que ce phénomène peut être utilisé pour le dosage des fluorures solubles par potentiométrie et nous avons étudié la sensibilité et le seuil d'application de la méthode.

Nous avons ensuite mis au point l'application de cette méthode à l'analyse des fluorapatites naturelles.

Dans la seconde partie, nous avons exposé brièvement, les procédés que nous avons utilisés pour doser les constituants principaux des phosphates naturels : CO_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , SO_4 , Fe, Ca, Mg, SiO_2 ; et les oligo-éléments Cr, Cu, Mn, Zn, V, Th.

Les méthodes que nous avons employées sont pour la plupart des méthodes classiques ou des adaptations de ces méthodes au cas particulier des phosphates.

Nous avons cependant modifié le dosage du gaz carbonique par absorption dans la baryte titrée et titrage en retour de la baryte libre : nous avons substitué en effet, au phtalate acide de potassium, habituellement utilisé, une solution de chlorure de zinc titrée : seule cette dernière ne réagit pas avec le carbonate de baryum en suspension dans le milieu.

C H A P I T R E V

RESULTATS ANALYTIQUES ET INTERPRETATION

-:-:-:-:-

Nous avons appliqué notre procédé de dosage chimique de l'uranium à l'analyse d'échantillons prélevés sur une verticale dans les divers étages d'un gisement de phosphate naturel.

Ceci devait nous permettre d'étudier la répartition de l'uranium et de rechercher s'il existait un rapport entre la richesse en cet élément et l'ancienneté de la couche.

D'autre part nous avons cherché à mettre en évidence l'action des eaux de ruissellement sur la teneur en uranium, en étudiant des phosphates qui avaient été lavés par ces eaux en certains points du gisement.

Nous avons dosé l'uranium dans des couches de phosphate en exploitation et nous avons ensuite analysé les produits de transformation de ces minerais.

Nous avons également, à l'aide des méthodes de dosage que nous avons décrites dans le chapitre précédent, dosé les principaux constituants et les oligo-éléments des divers échantillons de phosphates prélevés.

Ceci devait nous permettre de rechercher des corrélations entre les proportions d'uranium et les proportions des autres constituants du phosphate naturel.

Enfin nous avons confronté les résultats obtenus par la méthode de dosage chimique de l'uranium avec ceux qui ont été déduits des mesures de radioactivité, faites sur le terrain et nous avons cherché à expliquer les écarts.

Nous avons choisi pour effectuer nos prélèvements, le gisement de Khouribga qui est le gisement de phosphate le plus important du Maroc.

I - ETUDE DES RELATIONS ENTRE LA TENEUR EN URANIUM ET L'ANTIQUITE DE LA COUCHE DE PHOSPHATE

On peut distinguer entre le niveau supérieur et le fond du gisement, 4 couches principales de phosphate, numérotées : C.1 - C.2 - C.3 - C.4, de haut en bas.

Ces couches sont normalement, séparées par des bancs calcaires, mais il arrive fréquemment qu'en certains endroits du gisement, 2 couches soient confondues ; les couches non séparées sont alors désignées par un indicatif double : C.1/2 par exemple.

Sur la verticale où nous avons effectué nos prélèvements, nous avons recueilli 4 échantillons moyens numérotés : (I)(II)(III)(IV) et qui correspondaient respectivement aux couches : C.1/2, C.3, C.4, et à la roche calcaire dure qui supporte la couche de phosphate la plus ancienne : M.1.

Le tableau VIII reproduit l'ensemble des résultats des analyses effectuées sur ces échantillons.

Tableau VIII

N°S des échantillons	(I)	(II)	(III)	(IV)
Désignation des couches	C.1/2	C.3	C.4	M.1
Uranium p.p.m.	56	38	250	256
P ₂ O ₅ %	20,15	22,43	28,96	17,78
F %	1,28	2,19	2,40	0,98
Ca %	35,93	32,07	34,30	35,17
CO ₂ %	19,18	12,05	7,83	20,72
SiO ₂ %	3,05	9,36	5,16	4,74
SO ₃ %	0,74	1,07	1,50	0,85
Al %	0,07	0,36	0,23	0,03
Fe %	0,40	0,75	0,49	0,28
Mg %	0,60	0,60	0,55	0,50
Cr ppm	58,	170,	89,	39,
Cu ---	192,	405,	206,	435,
Mn ---	38,	53,	41,	27,
Zn ---	3,	4,5	4,	10,
V ---	< 2	< 2	< 2	< 2
Th ---	< 2	< 2	< 2	< 2

On constate si l'on examine les teneurs en uranium des différentes couches, que la couche la plus riche est bien la plus ancienne : C.4 mais la roche calcaire sous-jacente : M.1, contient encore davantage d'uranium ; d'autre part, la

couche la moins ancienne : C.1/2 est plus riche que la couche C.3 qu'elle surmonte.

Il est intéressant de comparer ces résultats obtenus selon une coupe verticale, à ceux que nous avons trouvés en dosant l'uranium, selon un plan horizontal, en divers points du gisement, dans la couche : C.1/2 qui fournit la presque totalité du minerai exploité.

Le tableau IX reproduit les résultats de ces dosages.

Tableau IX

N°S des échantillons	(I)	(VII)	(IX)	(XI)
Désignation de la couche	C.I/2	C.1/2	C.1/2	C.1/2
Uranium ppm.	56,	107,	102	58,

On constate là aussi des écarts importants entre les teneurs en uranium d'échantillons pourtant prélevés dans le même gisement et dans la même couche.

II - ETUDE DE L'ACTION DES EAUX DE RUISSELLEMENT SUR LES TENEURS EN URANIUM ET EN OLIGO-ELEMENTS

On rencontre dans le gisement de phosphate des zones qui ont été soumises à l'action des eaux de ruissellement de telle façon que le minerai a échangé tout ou partie de sa gangue calcaire contre de l'argile.

Les phosphates ainsi transformés peuvent être "lavés" après broyage, l'eau entraîne l'argile et le minerai recueilli et séché après lavage, est enrichi en P_2O_5 , ce qui accroît sa valeur marchande.

L'analyse de ces phosphates nous a paru particulièrement intéressante car nous avons pu prélever sur le terrain

des échantillons non transformés, préservés de l'action des eaux de ruissellement et accolés aux phosphates transformés. L'action des eaux pouvait donc être établie avec certitude.

Le tableau X reproduit les résultats analytiques obtenus.

Dans ce tableau, les prélèvements ont été désignés sous les indicatifs suivants :

P.O.C.I.	: phosphate d'origine appartenant à la couche C.I.
P.T.C.I.	: phosphate transformé correspondant.
P.O.C.I/2	: phosphate d'origine appartenant à la couche C.I/2.
P.T.C.I/2	: phosphate transformé correspondant.
P.C.1 lavé et P.C.1/2 lavé	: sont les phosphates obtenus par "lavage" après broyage, des phosphates transformés correspondants.

Tableau X

N°S des échantillons	(V)	(VI)		(VII)	(VIII)	
Désignation	P.O.	P.T.	P.C.I	P.O.	P.T.	P.C.I/2
Uranium p.p.m.	109,	113,		107,	110,	
P ₂ O ₅ %	31,40	34,97	38,70	34,12	32,21	34,50
F %	2,56	2,78		2,52	2,90	
Ca %	37,31	34,93		37,22	35,56	
CO ₂ %	7,72	2,09	2,42	4,68	4,40	4,93
SiO ₂ %	0,96	4,51		1,04	4,41	
SO ₃ %	1,65	0,45		1,58	1,51	
Al %	0,01	0,45		0,004	0,23	
Fe %	0,18	1,51		0,19	0,54	
Mg %	0,10	0,12		0,16	0,16	
Cr ppm	221,	280,		272,	289,	
Cu ---	118,	124,		132,	129,	
Mn ---	32,	48,		30,	46,	
Zn ---	7,	7,		6,	6,	
V ---	< 2,	< 2,		< 2,	< 2,	
Th ---	< 2,	< 2,		< 2,	< 2,	

La comparaison des résultats des analyses des échantillons (V) et (VI) montre que l'action des eaux de ruissellement a notablement transformé le phosphate d'origine, cependant on constate que la teneur en uranium n'a pratiquement pas été modifiée.

De même la teneur en uranium de l'échantillon VIII est restée pratiquement identique à celle du minerai d'origine VII ; la transformation produite par les eaux de ruissellement sur le minerai est d'ailleurs beaucoup moins marquée dans ce dernier cas.

Les proportions d'oligo-éléments ont également très peu varié sous l'action des eaux de ruissellement seule la teneur en manganèse subit une augmentation notable. Il est probable que cette augmentation est liée à celle de la teneur en argile.

La similitude des teneurs en uranium dans les phosphates d'origine, protégés de l'action des eaux de ruissellement et dans les mêmes phosphates altérés par l'action de ces eaux, incline à penser que le minerai actuel ne contient vraisemblablement ni uranyltricarbonate de calcium, ni uranates de calcium puisque ces composés sont tous solubles dans les eaux de ruissellement.

Ces conclusions confirment des essais de laboratoire qui nous avaient montré que le traitement du minerai par l'eau distillée ou par l'eau chargée de gaz carbonique ne provoque pas la dissolution de l'uranium.

III - ETUDE DES TENEURS EN URANIUM ET OLIGO-ELEMENTS DANS LES COUCHES EN EXPLOITATION ET DANS QUELQUES PRODUITS DE TRANSFORMATION DES PHOSPHATES.

Nous avons étudié dans cette série d'essais :

- un "hyperphosphate" - On désigne sous ce nom un phosphate naturel finement broyé, qui passe intégralement au tamis 300 et qui titre au minimum 32/33 % de P_2O_5 .
- un phosphate en exploitation de la couche C.1/2 que nous avons désigné sous l'indicatif : "Brut S"

- un "superphosphate" provenant de la transformation industrielle du phosphate précédent, que nous avons désigné sous l'indicatif : "Super".

- un phosphate en exploitation, que nous avons désigné sous l'indicatif : "Brut B".

- un phosphate bicalcique provenant de la transformation industrielle du précédent, nous l'avons désigné sous l'indicatif : "Bical".

Les correspondances entre les phosphates et leurs produits de transformation ne peuvent être considérées comme absolues, puisqu'il s'agit de prélèvements d'usines, effectués sur les fabrications en cours. Néanmoins les exigences commerciales obligent à standardiser au maximum les produits livrés aux industriels et les comparaisons entre le phosphate d'origine et le produit transformé sont malgré tout valables.

Les résultats des analyses de ces 5 échantillons sont rassemblés dans le tableau XI.

Tableau XI

N°S des échantillons		(XI)	(IX)	(X)	(XII)	(XIII)
Désignation		Hyper.	Brut S	Super	Brut B	Bical.
Uranium	ppm	58,	102,	60,	98,	67,
P ₂ O ₅	%	32,85	34,22	18,76	33,03	41,09
F	%	2,81	2,90	0,56	3,22	0,1
Ca	%	35,43	36,31	20,08	36,15	25,33
CO ₂	%	4,64	4,07	0,	4,60	0,
SiO ₂	%	2,79	2,26	1,57	2,62	0,09
SO ₃	%	2,25	1,64	28,56	1,73	1,70
Al	%	0,40	0,22	0,015	0,26	0,04
Fe	%	0,22	0,32	0,25	0,29	0,09
Mg	%	0,09	0,18	0,04	0,10	0,03
Cr	ppm	238,	280,	149,	287,	68,
Cu	---	45,	61,	30,	60,	79,
Mn	---	25,	30,	25,	27,	46,
Zn	---	4,5	5,	2,5	9,	0,
V	---	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Th	---	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2

Les échantillons (XI) (IX) et (XII) ont été prélevés à des époques différentes dans des usines situées en des points très différents : Berrechid et Casablanca au Maroc et Grand Couronne en France.

On constate cependant que les compositions de ces 3 phosphates sont très voisines : même les teneurs en oligo-élément varient relativement peu d'un échantillon à l'autre. Seules les teneurs en uranium varient notablement.

Pour pouvoir comparer commodément les teneurs en uranium et en oligo-éléments dans les phosphates bruts et dans leurs produits de transformations nous avons exprimé les résultats en rapportant les quantités d'uranium et d'oligo-éléments à 1000 g. de P_2O_5 .

Les résultats ainsi calculés figurent dans le tableau XII.

Tableau XII

Numéros des échantillons	(IX)	(X)	écarts	(XII)	(XIII)	écarts
Désignation	Brut S	Super		Brut B	Bical	
Uranium	294	320	+ 9%	296	163	- 45%
Cr ppm	820	794	- 3%	870	165	- 81%
Cu de	178	160	-10%	181	192	+ 10%
Mn	93	85	- 9%	82	112	+ 36%
Zn P_2O_5	14,6	13,3	- 9%	27	0	-100%

On constate que l'uranium, le chrome, le cuivre et le zinc du phosphate se retrouvent à peu près intégralement dans le superphosphate lorsqu'on ramène les proportions de ces éléments à une même teneur en P_2O_5 .

Lors de la fabrication du phosphate bicalcique par contre, on élimine complètement le zinc; 80% du chrome et 45% de l'uranium : le cuivre reste pratiquement inchangé.

L'augmentation de la teneur en manganèse est difficile à interpréter, mais le chiffre en valeur absolue est tout de même très faible (46 ppm du phosphate bicalcique), on peut penser que cette anomalie est due à une hétérogénéité de l'un des échantillons.

III - ETUDE DES RAPPORTS FONDERAUX ENTRE L'URANIUM ET LES AUTRES CONSTITUANTS DES PHOSPHATES.

Nous avons cherché à déterminer s'il existait des rapports pondéraux entre l'uranium et les autres constituants du minerai.

Pour mettre en évidence l'existence ou l'absence de corrélation entre les teneurs en 2 constituants (A) et (B), nous avons utilisé les relations d'ordre : si on classe les valeurs de A dans l'ordre croissant 1,2,3...n par exemple et si B est croissant avec A les valeurs correspondantes de B se classeront dans le même ordre ; si au contraire B décroît quand A croît ses valeurs se classeront dans l'ordre inverse n, (n-1), (n-2)...3, 2, 1.

Par contre si le classement de B est désordonné, on en déduit qu'il n'y a pas de corrélation entre les deux grandeurs A et B.

Nous avons appliqué ce mode d'expression à la recherche des corrélations entre les proportions d'uranium et celles des autres constituants des phosphates.

Nous avons classé dans le tableau XIII les échantillons dans l'ordre croissant des teneurs en uranium et nous avons comparé les ordres de classement des autres constituants ou éléments.

Tableau XIII

Numéros des échantillons	11	1	XI	XII	IX	VII	V	III
Uranium ppm	38,	56	58	98	102	107	109	250
Ordre Classt.U	1	2	3	4	5	6	7	8
Ordre Classt. correspondant de :								
P_2O_5	2	1	5	6	8	7	4	3
F	2	1	6	8	7	4	5	3
Ca	1	4	3	5	6	7	8	2
CO_2	7	8	5	4	2	1	3	6
SiO_2	8	5	4	3	2	1	6	7
SO_3	2	1	8	7	5	4	6	3
Al	6	1	7	5	2	8	3	4
Fe	7	4	1	2	3	8	6	5
Mg	7	8	1	2	5	4	3	6
Cr	3	1	5	8	7	6	4	2
Cu	8	6	1	2	3	5	4	7
Mn	8	6	1	2	3	4	5	7
Zn	3	1	4	8	5	6	7	2

On constate qu'il n'existe aucune corrélation entre la proportion d'uranium et les proportions des constituants principaux du phosphate.

Il n'existe également aucune corrélation entre la proportion d'uranium et les proportions des oligo-éléments.

On peut par contre observer sur le tableau des similitudes entre certains classements : P_2O_5 et F ont des classements peu différents, il y a donc corrélation entre ces deux constituants. Cu et Mn ont des classements presque identiques, il y a donc une corrélation très nette entre ces deux éléments et enfin le chrome et le zinc sont également liés ; leurs ordres de distribution sont peu différents.

IV - COMPARAISON DES DOSAGES CHIMIQUES D'URANIUM, AVEC CEUX DEDUITS DES MESURES DE RADIOACTIVITE.

Au moment des prélèvements des échantillons on a effectué sur le terrain un certain nombre de mesures de radioactivité.

On a utilisé deux appareils de types différents, l'un était sensible uniquement aux radiations gamma, l'autre aux rayons gamma et bêta. Les appareils étaient gradués en coups/minute et une table permettait de déduire de mesures la teneur en uranium du minerai.

Les mesures de radioactivité ont porté au total sur 8 échantillons : dans tous les cas les deux appareils ont donné des teneurs en uranium concordantes.

Nous avons comparé les résultats des dosages chimiques et des dosages par radioactivité dans le tableau XIV. Les échantillons sont classés selon l'ordre des écarts décroissants entre le dosage chimique et l'évaluation déduite de la radioactivité.

Nous avons également reporté dans ce tableau l'épaisseur de la couche (où a été effectué le prélèvement) et les observations sur son aspect.

Tableau XIV

Numéros des échantillons	II	I	IV	III	VII	V	VI	VIII
Uranium ppm								

dosage chimique	38	56	256	250	107	109	113	110
radioactivité	200	110	150	290	90	100	112	110
écarts % rapportés au dosage chimique	+ 425	+ 114	- 41	+ 16	- 16	- 8	- 0,9	0
épaisseur de la couche en mètres	0,5	1,5		3,	4	6	6	4
Observations	couches non homogènes		roche s/s jacente	couches relativement homogènes		couches très homogènes		

La moyenne des écarts relatifs est de 77% ; on constate des différences considérables entre les résultats des 2 méthodes, principalement lorsque les couches où sont effectuées les mesures sont minces et hétérogènes le dosage chimique et l'évaluation par mesure de radioactivité ne sont en accord que lorsque la couche radioactive est parfaitement homogène et a une épaisseur d'au moins 4 mètres.

En conclusion, nous avons constaté, à l'aide de la méthode de dosage de l'uranium que nous avons mise au point, que les teneurs en uranium varient notablement dans un même gisement de phosphate.

Elles varient aussi bien dans le plan vertical, quand on passe d'une couche à l'autre que dans le plan horizontal dans une même couche.

Il n'y a pas de corrélation systématique entre l'ancienneté d'une couche et sa teneur en uranium cependant il semble que la couche la plus profonde soit aussi la plus riche.

Nous avons également observé que l'action des eaux de ruissellement ne modifie pratiquement pas les teneurs des minerais en uranium et en oligo-éléments, seule la gangue argilo-calcaire est modifiée.

Nous avons étudié les incidences des transformations industrielles des phosphates en superphosphates et en phosphate bicalcique sur les teneurs en uranium et en oligo-éléments du phosphate d'origine ; par contre dans le phosphate bicalcique on ne retrouve que 55% environ de l'uranium et les teneurs en oligo-éléments sont modifiées différemment selon leur nature.

Nous avons montré qu'il n'existait pas de rapports pondéraux entre l'uranium et les divers éléments du phosphate qu'il s'agisse des constituants principaux ou des oligo-éléments.

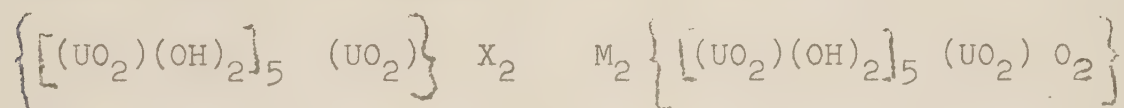
Enfin nous avons établi que les résultats des dosages chimiques diffèrent considérablement parfois de ceux déduits des mesures de radioactivité effectuées sur le terrain.

C O N C L U S I O N S

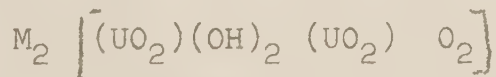
-:-:-:-

En conclusion, nous avons obtenu les résultats suivants :

1°) Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de solutions d'hydroxydes de lithium, de sodium ou de potassium à un sel d'uranyle, il se forme successivement deux complexes polynucléaires de formules :



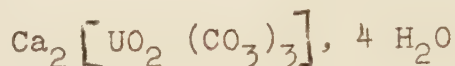
et un diuranate qu'on peut écrire par analogie :



Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'une solution de chaux à un sel d'uranyle, il se forme des composés analogues aux précédents mais l'on constate en outre la formation d'un uranate de formule : $\text{Ca}(\text{UO}_2) \text{O}_2$.

2°) Nous avons mis au point deux méthodes de préparation de l'uranyltricarbonate de calcium.

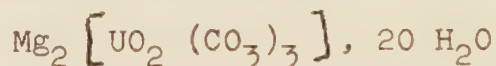
Ces deux méthodes conduisent au même composé de formule :



Nous avons déterminé la solubilité dans l'eau de ce composé : 19,70 grammes pour 100 cm³ d'eau à 20°C et nous avons montré que sa solution se décomposait lentement.

Nos résultats de mesure de solubilité diffèrent de ceux de Bachelet (27) et nous avons vérifié que la méthode de préparation utilisée par Bachelet ne permettait pas d'obtenir l'uranyltricarbonate de calcium pur.

3°) Nous avons mis au point une méthode de préparation de l'uranyltricarbonate de magnésium et nous avons obtenu des cristaux de formule :



Nous avons déterminé la solubilité de ce composé dans l'eau et nous avons montré que ses solutions sont plus stables que celles du sel de calcium correspondant.

4°) Nous avons utilisé les propriétés de l'uranyltricarbonate de magnésium, que nous avons mises en évidence pour séparer l'ion uranyle des ions phosphoriques.

Le principe de cette séparation consiste à complexer l'uranium à l'état d'ion uranyltricarbonique, puis à précipiter dans la solution obtenue les ions phosphorique par addition d'ions magnésium.

Nous avons étudié particulièrement la séparation et le dosage de l'uranium des phosphates naturels.

La précision de ce dosage est de l'ordre de 5% et sa sensibilité est de l'ordre de 8 ppm.

5°) Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'uranium dans différents phosphates et dans leurs produits de transformation.

Nous avons constaté que les teneurs en uranium d'échantillons prélevés sur une même verticale dans les différentes couches de phosphate d'un gisement sont variables et indépendantes de l'âge de la couche, bien que la couche la plus ancienne soit la plus riche.

En outre, la teneur en uranium de phosphates soumis à l'action des eaux de ruissellement est pratiquement identique à celle des phosphates de même origine préservés de l'action de ces eaux.

Enfin, l'uranium des phosphates se retrouve à peu près intégralement dans le superphosphate.

Par contre le phosphate bicalcique contient (pour un même poids de P_2O_5) environ moitié moins d'uranium que le phosphate d'origine.

Les résultats des dosages chimiques de l'uranium présentent dans l'ensemble de fortes différences avec ceux qui sont déduits des mesures de radioactivité gamma ou bêta effectuées sur le terrain. Les résultats des deux méthodes ne sont en accord que lorsque la couche radioactive est parfaitement homogène et a une épaisseur d'au moins 4 mètres.

6°) Nous avons dosé d'autre part les constituants principaux et les oligo-éléments du phosphate. Cela nous a conduit en particulier à mettre au point un nouveau procédé de dosage du fluor par potentiométrie.

7°) Il n'existe pas de corrélation entre la proportion d'uranium et les proportions des constituants principaux ou des oligo-éléments du phosphate naturel.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-

- 1 - C. HEBERT - Thèse d'ingénieur-docteur Paris 1946
- 2 - C. ARAMBOURG, J. ORCEL - C.R. Acad. Sc. 1951 233 1635
- 3 - A. LENOBLE, H. SALVAN, V. ZIEGLER - C.R. Acad. Sc. 1952
234 976
- 4 - DAVIDSON, ATKIN - Congrès géologique international
C.R. 19e session Alger 1952
- 5 - C. BIZARD - C.R. Acad. Sc. 1953 236 1587
- 6 - L. VISSE - C.R. Acad. Sc. 1954 239 547
- 7 - C. HEBERT - Ann. des Mines 1947 136 mémoire 4
- 8 - A. GUNTZ - C.R. Acad. Sc. 1952 234 868
- 9 - B. DRENCKHAM - Z. ges. Naturwiss. 1861 17 113
- 10 - J. SUTTON - J. Inorg. Nucl. Chem. 1955 1 68
- 11 - G. TRIDOT - Thèse de doctorat Paris 1950

- 12 - C.A. WAMSER, J. BELLE, E.BERSON, B. WILLIASON -
A.E.C.D. 1950 2933
- 13 - J. MALY, V.VESELY - J. Inorg. Nucl. Chem. 1958
7 119
- 14 - C. TANFORD, R.L. TICHENOR, H.A. YOUNG - J. amer. Chem.
Soc. 1951 2 4491
- 15 - P. JOLIBOIS, R. BOSSUET - C.R. Acad. Sc. 1922 174 1625
- 16 - W. LERCH, R.H.BOGUE - J. Ind. Eng. Chem. 1926 18 739
- 17 - J. FAUCHERRE - C.R. Acad. Sc. 1948 227 1367
- 18 - T.V. ARDEN - J. Chem. Soc. (Suppl. Issue n°2) 1949 299
- 19 - S. AHRLAND, S. HIETANEN, L.G. SILLEN - Acta Chem.
Scand. 1954 8 1907
- 20 - S. AHRLAND - Acta Chem. Scand. 1949 3 374
- 21 - W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. 1948 1 265
- 22 - W.H. ZACHARIASEN - A.E.C.D. 2 1946 140 (Decl. 1948)
- 23 - W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. 1948 1 281
- 24 - J.J. KATZ, E.RABINOVITCH - Nat. Nucl. Energ. Series
1951 VIII : 5, 1 N.Y. p. 281
- 25 - S. SAMSON, L.G. SILLEN - Arkiv. Kemi. Geol. Min. 1947
25 A n°21
- 26 - J.S. ANDERSON - Bull. Soc. Chim. 1953 20 788
- 27 - M. BACHELET, E. CHEYLAN, M. DOUIS, J.C. GOULETTE -
Bull. Soc. Chim. 1952 565
- 28 - J. HEDVALL - Z. anorg. Chem. 1925 146 225
- 29 - R.S. LONG, D.A. ELLIS, R.H. BAILES - Proc. Inter. Conf.
Peaceful Uses Atomic Energy 1955
Paper P/254 8 77. (Genève 1958 Ed.)
- 30 - O. SAMULESON - Ion exchange in analytical chemistry
John. Wiley N.Y. 1952 p.151

- 31 - G. CHESNEAU - Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale - Béranger Paris 1912 P.401
- 32 - REICHARDT - Bull. Soc. Chim. de Paris - 1873 20 347
- 33 - F.A. FORWARD, J. HALPERN, E. PETERS - Canadian mining metall. bull. 1953 634
- 34 - Analytical chemistry of the Manhattan Project - Mac Graw Hill 1950 VIII-I p.31
- 35 - E.H. HUFFMAN - Report R.L. 4 7 600 1944 p. C.5
- 36 - Analytical Chemistry of the Manhattan Project - loc. cit. p.21
- 37 - E.A. OSTROUMOV - Z. anal. Chem. 1936 106 244
- 38 - H.H. WILLARD, O.B. WINTER - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed) 1933 5 p. 7-10
- 39 - W.M. HOSKINS, C.A. FERRIS - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed) 1936 8 6
- 40 - W.F. EBERZ, F.C. LAMB, C.E. LACHELLE - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1938 10 259
- 41 - E. RINCK - Bull. Soc. Chim. 1948 p. 306-324
- 42 - H.H. WILLARD, C.H. HORTON - Anal. Chem. 1950 22 1190
- 43 - A. GUNTZ, M. ARENE - Colloque de Strasbourg - 27/28 mai 1960 - "Distillation et dosage du fluor".
- 44 - A. CHAMBIONNAT - La lutte contre le Darmous, le dosage du fluor dans les eaux - Imprimeries réunies Casablanca 1939 p.27
- 45 - R. MEYER - Z. f. angew. Chem. 1924 p. 390
- 46 - P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale - Masson et C° Paris 1960 t.VII Fasc.2 p. 744
- 47 - R. MEYER, W. SCHULTZ - Z. f. angew. Chem. 1925 203

- 48 - P. GIAMMARINO - Z. anal. Chem. 1937 107 196
- 49 - J. FISHER - Ann. Chim. Anal. 1937 157
- 50 - T. DUPUIS, C. DUVAL - Anal. Chim. Acta 1950 4 615
- 51 - A.I. POPOV, G.E. KNUDSON - Anal. Chem. 1954 26 892
- 52 - P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale - Masson
et C° Paris 1960 t. VII fasc. 2 p.796
- 53 - J. KLEINHEKSEL, H. KREMERS - J. amer. Chem. Soc. 1928
50 959
- 54 - "Handbook of chemistry and physics" - Chemical Rubber
Pub. C° - Cleveland 37° ed.
1955 p. 1645
- 55 - H.S. WASHINGTON - "The Chemical analysis of Rocks"
John Wiley and Son N.Y. 1930 p.245-249
- 56 - "Association of Agricultural chemists" - Official Methods
of analysis - Washington 4 D.C 1960 p.9
- 57 - G. CHARLOT, D. BEZIER - Analyse quantitative minérale
Masson et C° Paris 1955 p.375
- 58 - G. CHARLOT, D. BEZIER - ibid p.691
- 59 - G. CHARLOT, D. BEZIER - ibid p.533
- 60 - G. CHARLOT, D. BEZIER - ibid p.528
- 61 - G. CHARLOT, D. BEZIER - ibid p.445
- 62 - G. MONTEL - Thèse de doctorat Paris 1956
- 63 - G. CHARLOT, D. BEZIER - Analyse quantitative minérale
Masson et C° Paris 1955 p.563
- 64 - G. CHARLOT, D. BEZIER - ibid p.561
- 65 - "Analytical chemistry of the Manhattan Project" Mac
Graw Hill N.Y 1950 VIII-I p.221
- 66 - G. CHARLOT, D. BEZIER - Analyse quantitative minérale
Masson et C° Paris 1955 p.489

- 67 - F.E. BEAR - Chemistry of the Soil - Reinhold Pub. C°
N.Y. A.S.C. 126 1955 p.337
- 68 - G. CHARLOT, D. BEZIER - Analyse quantitative minérale
Masson et C° Paris 1955 p. 742
- 69 - G. CHARLOT, D. BEZIER - ibid p. 507
- 70 - A. del CAMPO CERDAN - Ann. Chim. anal. 1909 14 205
- 71 - G. CHARLOT, D. BEZIER - Analyse quantitative minérale
Masson et C° Paris 1955 p. 150
- 72 - P. BLANQUET - Ann. Chim. Analyt. 1959 p. 359
- 73 - A. CHAMBIONNAT - C.R. Acad. Sc. 1962 254 2345
- 74 - A. CHAMBIONNAT - C.R. Acad. Sc. 1960 251 2377

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'HÉTÉROMÉTRIE SES APPLICATIONS

Vu et approuvé :

Paris, le 30 mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

